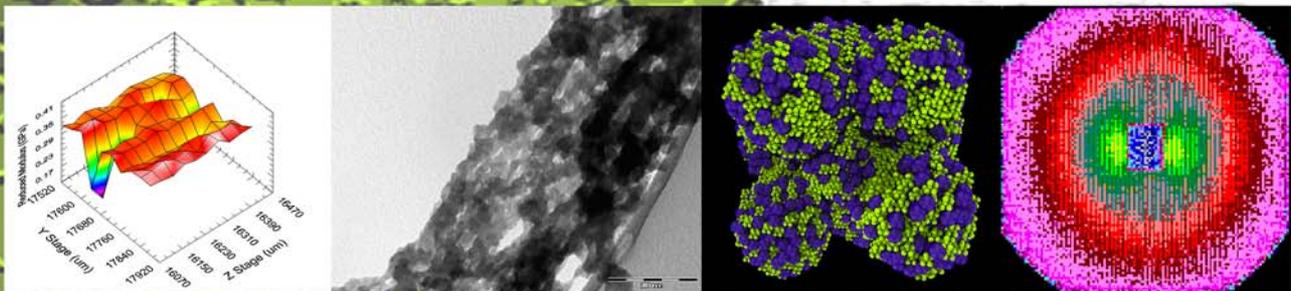




**Universidad de Sevilla**

**Departamento de Física  
de la Materia Condensada**

# **MODELOS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE AEROGELÉS HÍBRIDOS**



**Tesis doctoral**

**Víctor Morales Flórez**

**Sevilla, 29 de junio de 2007**



**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**  
**FACULTAD DE FÍSICA**

Departamento de Física de la Materia Condensada

**MODELOS ESTRUCTURALES Y  
PROPIEDADES MECÁNICAS DE  
AEROGELÉS HÍBRIDOS**

Memoria presentada por

**Víctor Morales Flórez**

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

**Dirigida por:**

**Dr. Nicolás de la Rosa Fox**  
Catedrático de Física de la Materia  
Condensada  
Departamento de Física de la Materia  
Condensada  
Universidad de Cádiz

**Dr. Luis Esquivias Fedriani**  
Catedrático de Física de la Materia  
Condensada  
Departamento de Física de la Materia  
Condensada  
Universidad de Sevilla



El responsable del grupo de investigación de Procesado de Nuevos Materiales vía Sol-Gel, TEP-115, el prof. Dr. Luis Esquivias Fedriani, y el responsable del laboratorio de Geles de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, el prof. Dr. Nicolás de la Rosa Fox, certifican que:

El trabajo presentado en esta tesis ha sido realizado íntegramente en el departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz, en la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia, en Maracaibo (Venezuela), y en las instalaciones del European Radiation Synchrontron Facility de Grenoble (Francia) y Berlin Neutron Scattering Center, de Berlín (Alemania). Este trabajo ha sido posible gracias a la concesión de la beca FPI BES-2003-2626 del Ministerio de Educación y Ciencia, dentro del proyecto MAT2002-00859, y a la Comisión Europea por las ayudas del 6º Programa Marco a través de la acción "Strengthening the European Research Area, Research Infrastructures", contrato nº:RII3-CT-2003-505925.

Puerto Real, 8 de junio de 2007.

**Dr. Nicolás de la Rosa Fox**

**Dr. Luis Esquivias Fedriani**



Puerto Real, 8 de junio de 2007

Dr. Luis Esquivias Fedriani, Catedrático del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla, y Dr. Nicolás de la Rosa Fox, Catedrático del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cádiz, autorizamos la tramitación de la tesis doctoral “Modelos Estructurales y Propiedades Mecánicas de Aerogeles Híbridos” a cargo del doctorando Víctor Morales Flórez

Fdo:

Dr. Nicolás de la Rosa Fox

Dr. Luis Esquivias Fedriani



## AGRADECIMIENTOS

Bueno, tengo que empezar agradeciendo su dedicación, empeño, correcciones, paciencias, conversaciones e ideas, tanto académicas como de otros ámbitos, tanto en Cádiz como en otras latitudes, a los directores de la Tesis, los doctores Nicolás de la Rosa Fox y Luis Esquivias Fedriani. Ha costado, pero ha merecido la pena. También tengo que agradecer a Manolo Piñero sus ideas, que a modo de semillas, las dejaba por mi mesa como quien no quiere la cosa y de donde han salido muchas cosas de las que aquí se presentan. Y como no, decirles muchas gracias a mis compañeros de laboratorio Jose Antonio, Antonio, Desirée, Roberto y Lucila, quienes me aguantan todos los días (incluyendo mis “andad con delicadeza, por favor, que la máquina está midiendo” y demás...). Ese quinteto hace lo más difícil: currar como profesionales entre el histrionismo gaditano y los toques de chile picante. También debo recordar y agradecer su apoyo y su presencia a nuestra compañera Lole (ponte buena pronto).

Y también como no, debo agradecer a los compañeros del departamento quienes me han demostrado en estos cuatro años, que son/somos como una familia. Tengo que darles las gracias a Juan y Paco por los créditos, no reconocidos por las instituciones, que me han impartido en tantas conversaciones: su despacho es como un lugar al margen del espacio-tiempo, en el que una vez atraviesas la puerta, no sabes a dónde vas a llegar. No pueden faltar en estos agradecimientos, Rocío, Dani, Manolo, Mila, Juan Carlos... y las ideas y el impulso *extra-ordinario* del Dr. Juan María y José Andrés (oye, que me apunto para el es4fun, segunda edición). Y desde estas líneas, quiero dedicar también un recuerdo y un agradecimiento a los compañeros Estela, a David y a Miguel Ángel, que prefirieron irse y tomar otros caminos pero que me ayudaron especialmente en mis primeros días. Gracias también a los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

Y si miro un poco hacia afuera, debo reconocer que estoy aquí gracias a los cables que me echaron en su día Isidoro Albarreal (peaso de profesor, ¡salvemos Morón!), Alejandro Cuetos (gracias por los avisos), Juan Antonio Anta y José Baldomero Caballero (esas peleas con el Fortran, uf..), mis colegas del gremio con quienes comparto toda la bibliografía que puedo, especialmente a Carmen Pérez, y Javi el Gaditano, por las coñas que dices desde que nos conocemos. También debo

agradecer la ayuda y la cooperación al Dr. Pacoluis Cumbreira y al Dr. Pedro Miranda, de la Universidad de Extremadura, así como la hospitalidad que me ofrecieron allí donde puse el pie con la excusa de ir a trabajar, como Juan Primera, Ángel Chacín, Hugo, Fidel, en Venezuela, a Germán Castro, Ana Gutiérrez, Juan Rubio, Christian, Ángel López, Julian Preda, Ana Labrador y F. Fauth, de Grenoble, y a Uwe Keiderling de Berlín. Por otro lado, quiero agradecer su apoyo a quienes me ayudaron desde el desconocimiento, como a los doctores McElroy, Gelb y Cosmi.

Muy especialmente, gracias a toda la comunidad por el conocimiento libre, a quienes desarrollan los programas de código abierto, a quienes ayudan en los foros sin esperar nada a cambio, a quienes comparten todos sus archivos y trabajos, a quienes demuestran que no todo se hace por interés. En concreto, gracias a los desarrolladores de la wikipedia, del emule, del arxiv.org, del software libre, de linux y de Ubuntu.

Bueno, también, como no, a mi familia por aquellas tardes de hace más de 20 años con las persianas bajadas para ver *Cosmos*, y por supuesto, a mis colegas de toda la vida y a Beatriz por bajarme (y subirme) de la parra.

Es conocido que también caben aquí desagradecimientos. Si alguien se los merece más que nadie, esa es RENFE. Alberto sabe bien de lo que hablo. A él debo agradecerle muchas charlas que arreglaron muchas mañanas... aunque debo reconocer que muchos números de esta tesis se han escrito en algún kilómetro perdido entre Lebrija y Utrera. Y también, por qué no, he de acordarme ahora de aquellos que no dan una oportunidad a muchos jóvenes por culpa simplemente del expediente. Os equivocáis.

*¿Acaso sirve de algo imaginar que existe una descripción plena, objetiva y verdadera de la naturaleza y que la medida adecuada de una realización científica es hasta qué punto nos aproxima a dicho fin último?*

*Thomas S. Kuhn*



# ÍNDICE

<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.- Aerogeles de sílice híbridos orgánico/inorgánicos	2
2.- Obtención de los aerogeles	9
3.- Objetivos generales	10
4.- Estructura de la tesis	11
Referencias	15
<b>Capítulo 1. Textura .....</b>	<b>17</b>
1.- Fisisorción de nitrógeno	18
2.- Microscopía electrónica	24
Referencias	27
<b>Capítulo 2. Propiedades Mecánicas .....</b>	<b>29</b>
1.- Breve reseña histórica	29
2.- Compresión uniaxial	31
3.- Nanoindentación	34
Referencias	42
<b>Capítulo 3. Estructura .....</b>	<b>43</b>
1.- Estudios estructurales sobre aerogeles	44
2.- Teoría general	46
3.- Análisis de las curvas	50
4.- Procedimiento experimental	57
Referencias	61

<b>Capítulo 4. Modelos de Racimo .....</b>	<b>63</b>
1.- La simulación por ordenador	63
2.- Modelos estructurales	65
3.- Modelos de racimo	67
4.- Una aproximación al cálculo de las propiedades mecánicas	78
Referencias	80
<b>Capítulo 5. Resultados y Discusión .....</b>	<b>83</b>
1.- Textura	84
2.- Propiedades mecánicas	92
3.- Scattering de radiación a bajo ángulo	108
4.- Modelos de racimo	133
Referencias	148
<b>Capítulo 6. Conclusiones .....</b>	<b>149</b>
<b>Anexo I. Código en FORTRAN 90 .....</b>	<b>153</b>
<b>Anexo II. Lista de tablas y figuras .....</b>	<b>169</b>
<b>Proyección del trabajo .....</b>	<b>177</b>
<b>English abstract .....</b>	<b>181</b>

# Introducción

El trabajo que se presenta a continuación se enmarca en el campo de la Ciencia de los Materiales. Tratamos de aportar un poco más de luz al conocimiento de las propiedades y de la estructura de los materiales, desde los puntos de vista experimental y teórico. Por un lado, el estudio de las propiedades se aborda con diversas técnicas de análisis experimental, mientras que el estudio estructural, esto es, tratar de alcanzar una descripción de la disposición espacial de la materia que los forma, se aborda tanto desde un punto de vista teórico como experimental.

En nuestro caso, centramos esta investigación en un caso particular de los materiales que ha venido a llamarse *nanoestructurados* o *nanomateriales*: los aerogeles de sílice. Decimos nanoestructurados porque un aerogel se puede describir como una estructura sólida de partículas y poros de tamaños nanométricos que forman una red coherente tridimensional.

Esta línea de investigación en materiales nanoestructurados está gozando de gran popularidad en los últimos tiempos. Cuando las limitaciones de tamaño suponen un reto para la tecnología, materiales con funcionalidades a niveles submicrométricos cobran mucho interés por parte de la comunidad de investigadores. Al estar formados estos materiales por elementos del tamaño de los nanómetros presentan propiedades particulares, lo que hace de esta nueva rama de la ciencia de los materiales un nuevo campo de trabajo muy fructífero. Es en este contexto donde emprendimos el estudio de las propiedades de los aerogeles, de cara a mejorar el conocimiento que sobre ellos se tiene.

## 1.- AEROGEL DE SÍLICE HÍBRIDOS ORGÁNICO/INORGÁNICOS

Los aerogeles inorgánicos, y en particular los de sílice, se caracterizan<sup>1,2,3,4</sup> por tener bajas densidades – aproximadamente entre el 0.1% y el 40% de la densidad del material masivo – ser altamente porosos y presentar valores de la superficie específica del orden de  $10^3$  m<sup>2</sup>/g. Tales características producen propiedades físicas inusuales como muy bajo índice de refracción, valores pequeños de la constante dieléctrica y baja conductividad térmica. Algunos de los inconvenientes de los aerogeles de sílice son su higroscopicidad y fragilidad. Las propuestas para superar tales inconvenientes han supuesto un considerable esfuerzo por parte de la comunidad científica, que consideran, entre otras posibilidades, la introducción de determinados compuestos orgánicos hidrófobos que modifican la red polimérica de sílice, tratando al mismo tiempo de aumentar la elasticidad y resistencia mecánica del material final. Estos materiales compuestos son conocidos como *Ormosiles*, acrónimo del término sajón *ORGanic MODified SILicates*<sup>5</sup>, o también como *Ormocers*<sup>6</sup>, generalizando el término para sistemas multicomponentes. Dentro de estos materiales compuestos o *composites* se pueden clasificar los aerogeles híbridos en los que centraremos nuestra atención.

Estos materiales híbridos orgánico/inorgánicos pueden clasificarse según la funcionalidad de las cadenas orgánicas. Así, C. Sánchez<sup>7</sup> propuso clasificarlos en dos clases: aquellos materiales en los que las moléculas orgánicas se encuentran empotradas en la red sin que exista enlace covalente entre éstas y la red se corresponden con la clase I (modificadores de red), mientras que si las moléculas orgánicas se encuentran engarzadas a la red con enlaces covalentes estamos ante los de clase II (formadores de red). Los aerogeles híbridos entrarían dentro de la clase II. Por otro lado, J. Mackenzie<sup>8</sup> propuso otra clasificación para los ormosiles:

- Tipo A: *orgánicos atrapados*. Se trata de materiales en los que se introducen moléculas orgánicas y se atrapan en el interior de los poros de la matriz de sílice gelificada. El trabajo pionero en esta línea se considera el de Avnir<sup>9</sup>, quién encapsuló rodamina en un gel de sílice.

- Tipo B: *orgánicos impregnados*. Para explotar la capacidad de ajustar la porosidad de los geles, su conectividad, su forma y distribución de tamaño se utilizan como matriz para diversos materiales, incluyendo materiales orgánicos. La interacción entre el polímero orgánico y la fase inorgánica se da mediante puentes de hidrógeno, que desempeñan un importante papel en evitar la separación de fases y dan lugar a *composites* transparentes.

- Tipo C: *orgánicos-inorgánicos químicamente enlazados*. En este caso ambas fases se encuentran unidas covalentemente, o iónico-covalentemente. La naturaleza de estos enlaces mucho más intensos mejora las propiedades mecánicas de los *composites*. Los aerogeles con los que trabajamos se ubicarían en este tipo.

### 1.1.- Breve historia de los aerogeles

Para llegar hasta la situación actual, podemos partir de los días en los que Von Ebelman aplicó la técnica sol-gel<sup>10</sup> para la síntesis de vidrios de sílice transparentes en 1844.<sup>11</sup> Posteriormente, en 1931, Steven S. Kistler del College of the Pacific en Stockton, California, consiguió demostrar que un gel contenía una red sólida y continua del mismo tamaño y forma que un gel húmedo.<sup>12</sup> Esto es, que un gel viene a estar formado por una red sólida sumergida en un líquido. La manera más lógica de demostrar esta hipótesis consistía en extraer el líquido del gel húmedo sin dañar la fase sólida. Pero, si dejamos que un gel se seque por evaporación del líquido, éste encoge debido a tensiones capilares, disminuyendo con respecto a su tamaño original. Esta reducción de tamaño normalmente viene acompañada de un proceso de fractura del gel. Kistler supuso que la estructura del componente sólido del gel era microporosa, y que en la interfaz entre el líquido y el vapor de dicho líquido en evaporación aparecían grandes fuerzas de tensión superficial que colapsaban la estructura de los poros. Entonces propuso una idea para la extracción de la fase líquida, que sería la base para la síntesis de los aerogeles:

“Obviamente, para producir un aerogel\* hay que reemplazar de algún modo el líquido por aire, sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel. Si mantenemos el líquido a una presión siempre superior a la presión del vapor y aumentamos

---

\* El término aerogel fue acuñado por Kistler.

la temperatura, dicho líquido se convertirá, al alcanzar la temperatura crítica, en un fluido supercrítico sin que existan las dos fases de manera simultánea". La extracción de este fluido se puede realizar de manera que no aparezcan nunca dos fases, evitando de ese modo las indeseadas tensiones superficiales. Este proceso se denominó *secado supercrítico*.

Los primeros geles que estudió Kistler eran geles de sílice preparados mediante la condensación ácida de silicato de sodio acuoso. Sin embargo, los intentos de preparar aerogeles mediante la evacuación del agua de estos geles como un fluido supercrítico no tuvieron éxito. En vez de formarse un aerogel de sílice, el agua supercrítica redisolvió la sílice, que después precipitó mientras se evaporaba el agua. Entonces se sabía que el agua de los geles se podía sustituir con líquidos orgánicos miscibles. Kistler lo intentó de nuevo lavando bien los geles de sílice con agua para retirar las sales del gel, y sustituyendo el agua por alcohol, dado que el agua tiene un punto crítico muy elevado (374 °C, 217 atm), en comparación con otros fluidos como el CO<sub>2</sub> (31 °C, 72 atm) o el etanol (243 °C, 63 atm). Los primeros aerogeles se formaron entonces transformando el alcohol en un fluido supercrítico y permitiendo su evaporación. Estos aerogeles de sílice de Kistler eran muy parecidos a los aerogeles que se preparan en la actualidad: transparentes, de baja densidad y muy porosos que despertaban un gran interés académico. Los aerogeles de menor densidad se han sintetizado en 2004 en el Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore (LLNL),<sup>13</sup> dirigido por Larry Hrubesh, donde batieron el récord anterior del JPL de Pasadena al conseguir un nuevo aerogel de 1.9 mg/cm<sup>3</sup>.

Durante los años siguientes, a pesar del descubrimiento de Kistler y sus continuos estudios, esta técnica quedó relativamente abandonada. Fue durante los años setenta cuando comenzó de nuevo a desarrollarse esta tecnología, simplificando y acelerando el proceso. Un problema tan poco honesto como el de almacenar oxígeno y carburante en los misiles fue el desencadenante del nuevo apogeo de los aerogeles en nuestras décadas. Para esta investigación francesa, se desarrolló la utilización de TMOS (tetrametiloxisilano,  $Si(OCH_3)_4$ ) como precursor de los aerogeles de sílice.<sup>14</sup> Más adelante, en 1983, Arlon Hunt y el Microstructured Materials Group de Berkeley, descubrieron que el compuesto TMOS, muy tóxico, podría reemplazarse por TEOS (tetraetoxisilano,  $Si(OC_2H_5)_4$ ), que es un reactivo mucho menos tóxico. Los vapores de metanol que se liberaban al utilizar TMOS provocaron en 1984 en las instalaciones de Lund (Suecia), una explosión que destruyó toda la planta de síntesis de aerogeles. Al mismo tiempo, se desarrolló otra técnica de secado supercrítico también en el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley, donde el

alcohol del interior del gel era sustituido por dióxido de carbono líquido antes de llevar a cabo el proceso de secado supercrítico sin dañar el aerogel. Este hecho significaba que el proceso de evacuación del líquido puede realizarse en condiciones de baja temperatura, ya que la temperatura crítica del dióxido de carbono es mucho más baja que la del etanol. Además, últimamente se han perfeccionado las técnicas para producir aerogeles *sin* secado supercrítico sustituyendo el etanol por solventes con menor tensión superficial de manera que el secado se pueda hacer a presión y temperatura atmosférica sin que se rompa la estructura.<sup>15,16</sup>

Desde los años 80 se han estado estudiando los geles híbridos orgánico/inorgánicos.<sup>17</sup> Fue posible sintetizar precursores químicos que consistían en grupos orgánicos e inorgánicos. Controlando la morfología de la molécula inicial o la naturaleza de algunos enlaces, se hizo posible construir estructuras con un tamaño controlado de poro. Pero por otro lado, se abrieron posibilidades de introducir grupos Si-R, de manera que cambiando la naturaleza de 'R', se podía controlar la interacción entre la matriz del gel y las partículas incrustadas en ella. Teniendo en cuenta que esta matriz es transparente, aparecieron posibilidades de aplicaciones ópticas para los geles.

Estos primeros sistemas híbridos comenzaron siendo xerogeles, es decir, secados en condiciones de presión y temperatura ambientales. Pero fueron los trabajos de R. W. Pekala a comienzos de los 90 los que comenzaron a trabajar con aerogeles híbridos orgánico/inorgánicos.<sup>18</sup> Los comienzos de estos estudios sobre materiales nanoestructurados surgieron desde las líneas de investigación sobre biomateriales a cargo del propio R. W. Pekala.<sup>19</sup> Desde entonces, muchos han sido los trabajos realizados con aerogeles de sílice y polímeros. Estos materiales son considerados desde el punto de vista de la Ciencia de los Materiales como materiales compuestos.

En términos generales, se considera que un material compuesto - o *composite* - es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presenten la mejor combinación posible.<sup>20</sup> La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases, una denominada *matriz*, y la otra *fase dispersa*. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de la fase dispersa, es decir, de cómo esté empotrada en la matriz. En nuestro caso, trabajamos con aerogeles de sílice junto con una fase orgánica formada por polímeros precursores de la silicona. Estos

elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad y de estabilidad en un amplio rango de temperaturas<sup>21,22,23</sup> (temperatura de transición vítrea  $T_g = -120\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura de degradación:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Desde un punto de vista estructural, podemos encuadrar los aerogeles de sílice híbridos en los conocidos como *materiales heterogéneos aleatorios*<sup>24</sup> (*random heterogeneous materials*). Se entiende por material heterogéneo aquél constituido por varias fases, o la misma fase en distintos estados. Y dentro de estos, aquellos materiales cuyas estructuras a escalas microscópicas sólo pueden caracterizarse estadísticamente son los denominados *aleatorios*. En nuestro caso, la misma estructura inorgánica de un aerogel de sílice se puede describir como matriz sólida y poros. Y en el caso de los aerogeles híbridos, podemos describirlos como medios de dos fases, el esqueleto de sílice inorgánica entrelazado con el polímero orgánico.

### 1.2.- Aplicaciones de los aerogeles

El siguiente diagrama describe el desarrollo de la tecnología de los aerogeles en el marco de la investigación internacional. Es interesante resaltar cómo a pesar de que fueron descubiertos en los años 30 no comenzaron a ser objeto de estudio generalizado hasta los 70, confirmándose este éxito con la celebración del primer simposio internacional sobre aerogeles en 1985 en la ciudad de Würzburg, Alemania.

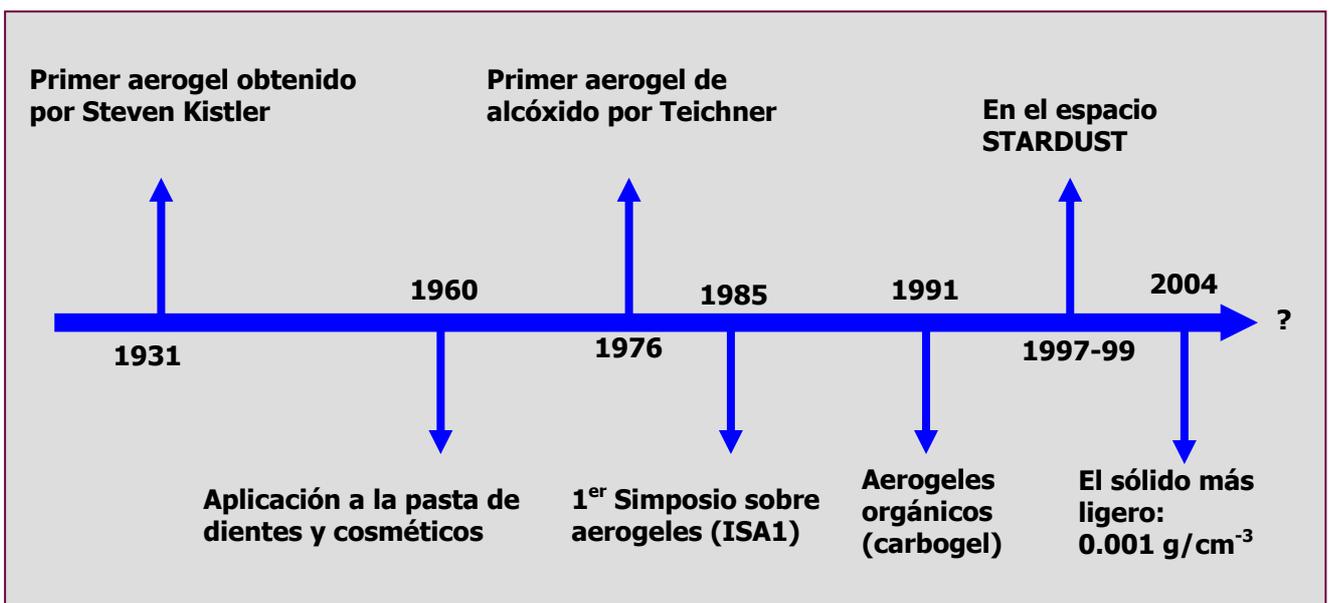


Figura 1. Esquema representativo del desarrollo de las investigaciones y aplicaciones de los aerogeles, desde su descubrimiento por S. Kistler en 1931 hasta nuestros días.

Conviene evaluar la tendencia de la popularidad de los aerogeles en las últimas décadas. Para ello, se puede considerar como referencia el número de publicaciones sobre aerogeles (Figura 2). Se constata con ello el despegue de estos materiales en la última década del siglo XX. Además, si consideramos la tendencia de crecimiento de este parámetro, se puede afirmar que todavía no se ha alcanzado el posible techo de publicaciones, por lo que pensamos que hay un consenso acerca del interés creciente que despiertan estos materiales. Esto, por otro lado, no garantiza nada pero suministra parte de la confianza necesaria para realizar estos trabajos y nos permite pensar que no estamos solos en el entusiasmo volcado en esta empresa.

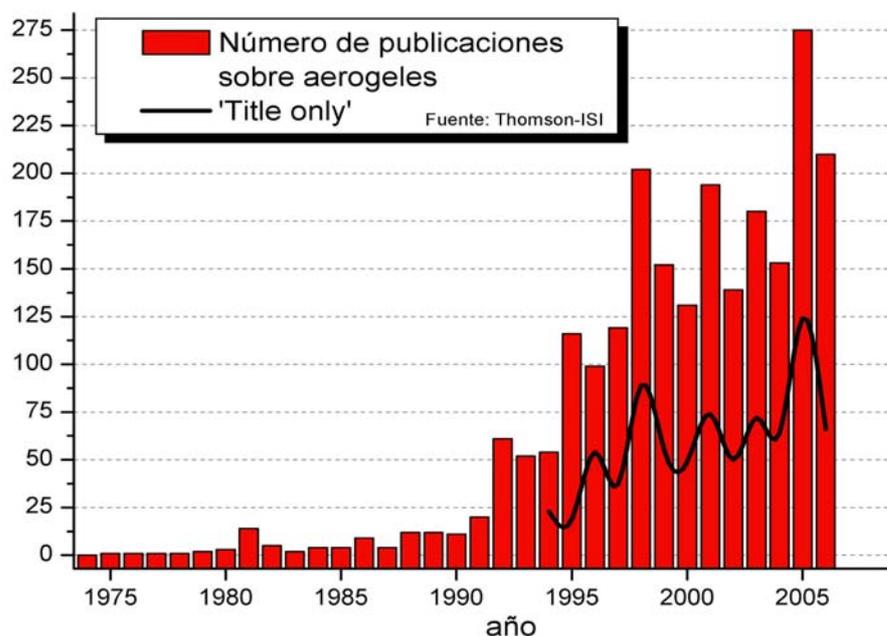


Figura 2. Popularidad de los aerogeles según el número de publicaciones en Science Citation Index.

Es interesante mencionar algunas de las aplicaciones y utilidades donde los aerogeles están presentes, con objeto de acercar nuestro objeto de estudio al mundo real, sacándolo del inevitable aislamiento de tubos fluorescentes de laboratorio y batas blancas al que está sometida toda investigación innovadora en el campo de los materiales. Dentro de las aplicaciones de los aerogeles que aparecen en distintas ramas de la industria y la investigación, cabe comenzar por una de las primeras y más importantes utilidades como es el aislamiento térmico. La baja conductividad térmica de los aerogeles les convierte en materiales idóneos para el aislamiento térmico.<sup>25</sup> En este campo sus aplicaciones van, por ejemplo, desde la fabricación de ventanas<sup>26</sup> hasta aislar detectores de infrarrojos de radiación térmica indeseada o para aislamientos térmicos traslúcidos en ventanas. La NASA utilizó

aerogeles para el aislamiento del Mars Rover, compañero del Mars Pathfinder que aterrizó en la superficie marciana. Pero también están siendo utilizados como aislantes ópticos en las células solares, debido a su bajo índice de refracción, aumentando de este modo su eficiencia.<sup>27</sup>

También es interesante resaltar, por ejemplo, que aerogeles mesoporosos se utilizaron como trampas para partículas en el espacio.<sup>28</sup> Aerogeles de sílice preparados en el Jet Propulsion Laboratory de Pasadena se embarcaron en el Trasbordador Espacial para ser utilizados para capturar polvo cósmico del espacio.

Por otro lado, gracias a sus particulares propiedades mecánicas son útiles para ajustar las propiedades acústicas de materiales.<sup>29</sup> Los aerogeles de sílice son los sólidos inorgánicos en los que es menor la velocidad del sonido, lo que junto con su baja densidad hacen de los aerogeles de sílice los sólidos con menor impedancia acústica.

El índice de refracción de estos aerogeles entra en el rango de valores en los que ni cristales ni líquidos podían estar. De este modo, vienen a utilizarse para detectar aquellas partículas subatómicas que requieren medios con esos valores del índice de refracción para ser detectadas mediante radiación Cherenkov.<sup>30,31</sup>

También se trabaja con los aerogeles como biomateriales. Al conseguir sintetizar aerogeles bioactivos, su naturaleza porosa los hace muy buenos candidatos para conformar sustitutos de la materia ósea.<sup>32,33</sup> Ajustando las composiciones y técnicas de síntesis, es posible buscar un aerogel bioactivo que disfrute de propiedades mecánicas similares a las del hueso esponjoso humano, convirtiéndose de este modo en posibles candidatos para implantes.

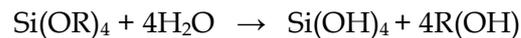
Por último, es interesante destacar otras aplicaciones de los aerogeles dentro del campo de la conservación del medioambiente. Por un lado, cabe destacar su utilización para la limpieza de los desechos nucleares. En este caso, Woignier y su grupo utilizan los aerogeles de sílice para filtrar las aguas residuales de las centrales nucleares de sales radiactivas.<sup>34</sup> Por otro lado, en estos comienzos del siglo XXI, es importante destacar el reciente descubrimiento de la aplicación de los aerogeles como matriz para secuestradores de dióxido de carbono y su potencial utilización como materiales para la limpieza del aire contaminado por gases de efecto invernadero.<sup>35</sup>

## 2.- OBTENCIÓN DE LOS AEROGELÉS

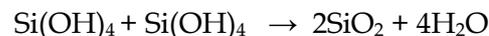
En un sentido estricto, el método sol-gel es el proceso por el cual se sintetiza una red óxida vía polimerización inorgánica a partir de precursores moleculares en solución.<sup>36</sup> Se conoce como *sol* a una dispersión de partículas coloidales, es decir, de partículas con tamaños entre 1 y 100 nm. Mientras que el concepto de *gel* abarca a diversas sustancias, se puede definir como un medio bifásico compuesto de un sólido y un fluido en el que la fase sólida forma una red coherente, que alcanza a todo el volumen del fluido.

Para la preparación de estos geles, la forma más habitual es emplear alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$ , donde M es un metal y R es un radical alquilo. Al polimerizar, forman la estructura M-O-M de red del óxido. Las reacciones que se dan en el proceso para el caso que nos ocupa son:

- hidrólisis



- policondensación



Otra de las posibilidades que ofrecen los geles y que hemos explotado en este trabajo es la combinación de diversos elementos con el precursor alcóxido para obtener *geles híbridos orgánico/inorgánico* añadiendo precursores orgánicos al sol inicial.

En el laboratorio hemos preparado distintas series de aerogel híbridos a partir de tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de la fase inorgánica, y como fase orgánica el precursor de la silicona polidimetilsiloxano (PDMS). Las muestras son sintetizadas en moldes cilíndricos ya que ésta es la forma utilizada para los ensayos mecánicos según el estándar ASTM,<sup>37</sup> y que además nos permite calcular su densidad geoméricamente.

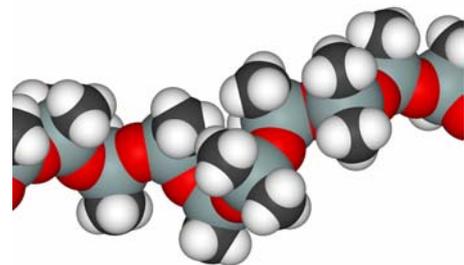


Figura 3. Esquema de la cadena de PDMS.

El protocolo de preparación de las muestras consta de dos pasos. Primero, la fase inorgánica a base de TEOS se hidroliza parcialmente con relación molar de agua

subestequiométrica en medio ácido (pH~1) con ayuda de la aplicación de ultrasonidos de alta potencia, con lo que se obtiene una disolución homogénea y transparente. En el segundo paso, la fase orgánica se añade para completar la hidrólisis junto con nuevas dosis de ultrasonidos. Este proceso de catálisis de las reacciones se conoce como *sonocatálisis*.<sup>38,39</sup> Cuando los ultrasonidos viajan por el sol inicial hacen crecer las pequeñas burbujas que se encuentran en el seno del líquido. Su evolución hasta su colapso es un fenómeno físico denominado cavitación. La utilización de sonocatálisis en el proceso sol-gel permite llevar a cabo las reacciones de hidrólisis entre las mezclas alcóxido/agua en ausencia de solventes orgánicos. Además, con este proceso los geles resultantes son más densos, con distribuciones más estrechas de tamaño de poro y partícula.<sup>40</sup>

Se sintetizaron aerogeles híbridos orgánico-inorgánicos para distintas proporciones en peso del polímero orgánico, con respecto a la sílice presente en la muestra final. Además de aerogeles de sílice pura, correspondientes a 0% de PDMS, se obtuvieron aerogeles con contenidos orgánicos desde el 10% hasta el 60%. Nos referiremos a las muestras como PDMSXX, siendo XX el porcentaje en peso de PDMS en relación con el total de sílice.

### 3.- OBJETIVOS GENERALES

El objetivo global del trabajo será ampliar la descripción de los aerogeles híbridos en tres aspectos: estructura, textura y propiedades mecánicas. Por un lado, se tratarán de estudiar la textura, a saber, superficie específica, porosidad y volumen poroso, distribución de radio de poro, densidad, junto con las propiedades mecánicas basándonos en ensayos de compresión uniaxial y nanoindentación. Además, se estudiarán las propiedades de los elementos estructurales y su evolución dependiendo de la aplicación de un esfuerzo uniaxial. Por otro lado, se presentará un modelo estructural para describir la disposición espacial de los elementos que forman la estructura de los aerogeles, de sílice pura e híbridos. Las propiedades estudiadas experimentalmente tratarán de explicarse en coherencia con el modelo propuesto.

#### **4.- ESTRUCTURA DE LA TESIS**

Tal y como se expresa en los objetivos generales, la estructura del trabajo queda como sigue:

##### **Capítulo 1. Textura**

El primer acercamiento a la estructura de los aerogeles híbridos la realizamos mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno. Esta técnica nos permite estudiar la textura del material. Se entiende por textura, en el ámbito de los materiales porosos, a un conjunto de propiedades físicas que describen cómo se dispone la materia que lo compone a escala nanométrica, tales como la porosidad, la superficie específica o el volumen poroso específico. En este trabajo se pretende profundizar en el estudio de la textura de los aerogeles híbridos, prestando especial atención a la dependencia de estas características con el contenido de fase orgánica. Para este objetivo se han buscado relaciones entre la evolución de la estructura de estos materiales con el contenido en polímero en los aerogeles híbridos.

En nuestro laboratorio se realizaron experimentos de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K y a través del análisis de las isotermas mediante los métodos tradicionales (BET, BJH...) se han obtenido los parámetros texturales como superficie específica, volumen poroso específico y radio de poro. Otros datos como la densidad aparente o porosidad, relacionados directamente con estos anteriores también son considerados y analizados en este apartado.

Para complementar esta parte del estudio textural se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Esta técnica permite aportar más elementos de análisis para alcanzar el objetivo de la descripción textural submicrométrica. Con esta información, se pretende plantear una descripción global de la estructura de los aerogeles híbridos, y en última instancia discutirla en base a los modelos estructurales que se proponen en este mismo trabajo.

##### **Capítulo 2. Caracterización mecánica**

El trabajo continúa con la caracterización mecánica de los aerogeles híbridos. Se han realizado ensayos con los que se han obtenido los parámetros como el módulo de Young o la dureza. Se trató de comprender cómo afecta el contenido orgánico a las propiedades mecánicas partiendo de la estructura de los aerogeles híbridos, así como conocer la

dependencia de estas propiedades con dicho contenido. Considerando estos resultados, se discute la posibilidad de controlar las propiedades mecánicas de estos nuevos materiales.

Las técnicas de caracterización mecánica utilizadas han sido por un lado, los ensayos de compresión uniaxial y ensayos de relajación y fluencia realizados en una máquina de ensayos universal, y por otro lado, ciclos de carga y descarga junto con ensayos de fluencia realizados en una máquina de nanoindentación.<sup>41</sup> Se discutirán las series de resultados macro y micro mecánicos dependiendo del contenido orgánico, así como las semejanzas o discrepancias entre ambos conjuntos de valores. Y en un intento de acercarnos a explicar su comportamiento viscoelástico revelado en los ensayos de fluencia y relajación, se discutirá la aplicabilidad de los modelos reológicos.

### Capítulo 3. Caracterización estructural

El segundo aspecto que se aborda en este trabajo para describir estructuralmente estos aerogeles se realizó con la técnica de *scattering*\* de radiación a bajo ángulo<sup>42</sup> tanto de neutrones (SANS, *Small Angle Neutron Scattering*) como de Rayos-X (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering*). Las curvas de intensidad obtenidas se analizaron para obtener desde esta técnica nuevos valores de los elementos estructurales en escalas nanométricas. Su estudio se realizó prestando atención a la influencia del contenido orgánico en las muestras.

Dando un paso más, se estudió la manera en la que la estructura de estos materiales híbridos responde a la aplicación de una carga uniaxial, desde un punto de vista de los elementos que la forman. Para ello, contamos con los resultados de los experimentos de SANS sobre las muestras sometidas a una compresión uniaxial *in situ* realizados en el *Berlin Neutron Scattering Center*, del Instituto Hahn-Meitner. Estos ensayos se pudieron realizar gracias a que dispusimos de un aparato original, ideado y diseñado por nuestro grupo expresamente para este fin. A partir del estudio de los resultados, dependiendo la carga aplicada, y controlando el contenido de fase orgánica, podemos elaborar descripciones acerca de lo que acontece a nivel nanométrico durante la carga uniaxial.

---

\*A falta de un término de uso extendido en castellano para el "scattering", hemos considerado la opción de utilizar el vocablo inglés. Las razones para no utilizar términos como difusión o dispersión se recogen en la discusión planteada por J. M. Cabrera, F. J. López y A. Agulló López en su trabajo *Óptica electromagnética* (Addison-wesley/Universidad Autónoma de Madrid, 1998 p139) salvando que en ocasiones por motivos de redacción se utilicen estos vocablos. En el mismo texto se propone el término "esparcimiento" para traducción correcta de "scattering", sin embargo, su uso no se ha extendido por entre la comunidad de investigadores hispanohablantes.

Para el análisis de las curvas de SANS contaremos con la aplicación de diversos modelos teóricos, de manera que podamos acercarnos a una descripción cualitativa y cuantitativa de la respuesta y evolución de los elementos estructurales sometidos a compresión.

#### **Capítulo 4. Modelos de Racimo**

“¿Vosotros os habéis creído que el átomo es como un huevo frito?” Con estas palabras la profesora de Física y Química de 3º de BUP introducía a sus alumnos al mundo de los modelos físicos, y explicaba que el núcleo no era la yema ni los electrones la clara, sino que los modelos atómicos trataban de crear una imagen, un modelo, una idea que ayude a comprender una realidad. Pero no significa que la realidad tenga que ser como el modelo.

La técnica de construir modelos para entender lo que ocurre a nuestro alrededor no es sino una práctica habitual que utilizamos constantemente cuando usamos la imaginación para explicar o descubrir algo que desconocemos. En este sentido, se puede afirmar que constantemente tratamos de acercarnos a la realidad a través de los modelos, construcciones mentales que sirven de herramientas para el entendimiento. Por todo ello no es extraño el hecho de que un alumno de quince años adquiriera una imagen muy simplificada de algo tan abstracto como la estructura de un átomo. Ante la necesidad de construir un modelo en nuestra cabeza, de entender cómo están dispuestas unas entidades en un sistema cualquiera y cómo se relacionan entre sí, uno responde con lo que tiene al alcance. Y tras el modelo atómico planetario, algo cercano a la mente de un quinceañero es el propio Sistema Solar o un huevo frito. De hecho, teniendo en cuenta la deslocalización espacial de los electrones quizás el huevo frito se acerque más a la concepción actual del átomo que el propio Sistema Planetario.

En este contexto es donde quiere enmarcarse una parte fundamental de la tesis que se presenta a continuación. Este capítulo desarrolla una manera de imaginarnos cómo la materia queda dispuesta a niveles submicrométricos en los aerogeles en particular, pero que puede ser considerado para describir otros tipos de sistemas. Basado en las premisas ampliamente utilizadas para la descripción de la estructura de los aerogeles,<sup>43,44,45</sup> a saber, que están compuestas de partículas empaquetadas al azar, pero dispuestas con un cierto orden jerárquico, se presenta un modelo de estructura, el *Modelo de Racimo*, para la descripción de estas estructuras jerárquicas. Para ello, se desarrolló un algoritmo de construcción de estos modelos, e igualmente se desarrollaron en Fortran 90 distintas

aplicaciones, que utilizando técnicas de simulación basadas en la técnica de Monte Carlo, construyen y caracterizan estos modelos estructurales simulando los experimentos de caracterización de los aerogeles en el laboratorio, permitiendo discutir la validez y aplicabilidad de estos modelos a los sistemas reales.

La validez de estos modelos se discutirá en función de su capacidad de afrontar satisfactoriamente la explicación de los resultados experimentales obtenidos en la caracterización de los aerogeles híbridos mediante las técnicas expuestas en los capítulos anteriores.

### **Capítulo 5. Resultados y discusión.**

En este capítulo se mostrarán los resultados de las distintas técnicas descritas anteriormente. Desde los resultados de textura y microscopía electrónica, análisis de las curvas de *scattering* y propiedades mecánicas, como la construcción de los modelos de racimo y su utilización discutiendo y explicando los resultados obtenidos en sistemas reales.

### **Capítulo 6. Conclusiones**

Para finalizar, se expondrá un compendio de las principales conclusiones que se derivan de los estudios realizados sobre los aerogeles híbridos de sílice. Igualmente, se expondrán algunas de sus posibles aplicaciones, o las consecuencias que los resultados obtenidos puedan tener para con las aplicaciones de los aerogeles en general.

### **Anexo**

Como material complementario del trabajo se expone brevemente el código más relevante de los programas elaborados para la construcción de los modelos de racimo, donde reside la esencia de los algoritmos utilizados. Es decir, cómo las instrucciones de aleatoriedad y de ordenamiento jerárquico de esferas empaquetadas al azar, se traducen en líneas de comandos de FORTAN 90 para que los ordenadores puedan construir y caracterizar los llamados Modelos de Racimo.

## Referencias

- 1 A. Craievich, M. A. Aegerter, D. I. dos Santos, T. Woignier, J. Zarzycki. *J. Non-Cryst. Solids* 86, 394-406 (1986)
- 2 L. Esquivias, J. Rodríguez-Ortega, C. Barrera-Solano, N. De la Rosa-Fox. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 239-243 (1998)
- 3 N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, A. F. Craievich, J. Zarzycki. *J. Non-Cryst. Solids* 121, 211-215 (1990)
- 4 M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 194-200 (1992)
- 5 H. Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids* 73, 681-691 (1985)
- 6 R. Nass, E. Arpac, W. Glaubitt, H. Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids* 121, 370-374 (1990)
- 7 C. Sanchez, F. Ribot. *New J. Chem.* 18, 1007 (1994)
- 8 J. D. Mackenzie. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2, 81 (1994)
- 9 D. Avnir, D. Levy, R. Reisfel. *J. Phys. Chem.* 88, 5956 (1984)
- 10 C.J. Brinker and G. Scherer. *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, 1989.
- 11 N de la Rosa-Fox, M. Piñero. *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, Vol1, Chapter 0. H. S. Nalwa, ed. American Scientific Publishers, 2003.
- 12 S. Kistler, *J.Phys.Chem.* 36(1), 52 (1932)
- 13 Lawrence Livermore National Laboratory: [http://www.cms.llnl.gov/s-t/aerogels\\_guinness.html](http://www.cms.llnl.gov/s-t/aerogels_guinness.html). Última visita: 17/marzo/2007.
- 14 A. Hunt y M. Ayers, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. Traducción de Adolfo Gómez-Urda Montijano (Universidad de Granada). <http://eetd.lbl.gov/ECS/aerogels/aerogels.htm>, última visita: 26/may/2007.
- 15 J. H. Harreld, W. Dong, B. Dunn. *Materials Research Bulletin*, 33(4) 561-567 (1998)
- 16 N. Leventis, A. Palczar, L. McCorkle, G. Zhang, Z. Sotiriou-Leventis, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 35, 99-105 (2005)
- 17 J. Phalippou en: <http://www.solgel.com/articles/june00/phalip/introsolgel.htm>. Última visita : 10/marzo/2007.
- 18 R.W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulse, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1-3) 90-98 (1992)
- 19 R.W. Pekala, E. W. Merrill, J. Lindon, L. Kushner, E. W. Salzman. *Biomaterials* 7 (5) 379-386 (1986)
- 20 W. D. Callister Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverté, Barcelona, 1996.
- 21 S. J. Clarson, J. F. Rabolt. *Macromolecules* 26, 2621-2623 (1993)
- 22 V. Arrighi, S. Gagliardi, C. H. Zhang, F. Ganazzoli, J. S. Higgins, R. Ocone, M. T. F. Telling. *Macromolecules* 36(23) 8738-8748 (2003)
- 23 [http://www.mtas.es/insht/plastico/FT\\_14\\_0.htm](http://www.mtas.es/insht/plastico/FT_14_0.htm). Última visita: 19/marzo/2007.
- 24 S. Torquato. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. Springer-Verlag New York, Inc., 2002.
- 25 J. Fricke, A. Emmerling. *Journal of the American Ceramic Society* 75(8) 2027-2036 (1992)
- 26 V. Wittwer. *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1-3) 233-236 (1992)
- 27 Irina Smirnova, Tesis doctoral. Technischen Universität Berlin. Alemania, 2002.
- 28 L. W. Hrubesh. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 335-342 (1998)
- 29 N. Husing, U. Schubert. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22-45 (1998)
- 30 T. Sumiyoshi, I. Adachi, R. Enomoto, T. Iijima, R. Suda, M. Yokoyama, H. Yokogawa. *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1) 369-374 (1998)
- 31 T. Sumiyoshi. <http://www.slac.stanford.edu/pubs/icfa/spring99/paper1/paper1.pdf>. Última visita: 15/enero/2007.
- 32 L. Esquivias, V. Morales-Flórez, M. Piñero, N de la Rosa-Fox. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3347-3355 (2005)
- 33 L. Esquivias, V. Morales-Flórez, M. Piñero, N. De la Rosa-Fox, J. Ramírez, J. González-Calbet, A. Salinas, M. Vallet-Regí. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 847 211-216 (2005)
- 34 T. Woignier, J. Reynes, J. Phalippou, J. L. Dussossoy, N. Jacquet-Francillon. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 353-357 (1998)
- 35 A. Santos, J. A. Toledo-Fernández, R. Mendoza-Serna, L. Gago-Duport, N. De la Rosa-Fox, M. Piñero, L. Esquivias. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 103-107 (2007)
- 36 Web del Grupo de Investigación de Procesado de Nuevos Materiales vía Sol-Gel (TEP 115): <http://www.uca.es/grupinvest/TEP115>. Última visita: 21/marzo/2007.
- 37 American Society for Testing and Materials, [www.astm.org](http://www.astm.org). Última visita: 19/marzo/2007.
- 38 K. S. Suslick, G. J. Price. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, 295-326 (1999)
- 39 Manolo Piñero, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 1993.
- 40 De la Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, *Diff. And Deffect Data* 53-54, 363 (1987)
- 41 M. R. VanLandingham. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108, 249-265 (2003)
- 42 O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- 43 J. Zarzycki, en *Chemical Processing of Advanced Materials*, p77. Eds. L. L. Hench y J. K. West. Wiley, New York, 1992.
- 44 L. Esquivias, J. Rodríguez-Ortega, M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 239-243 (1998)
- 45 T. Woignier, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 100, 404-408 (1988)



## CAPÍTULO 1

# Textura

Los trabajos de caracterización de los aerogeles híbridos se enfocaron desde tres puntos distintos: la textura del material con la ayuda de experimentos de fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica, las propiedades mecánicas estudiadas mediante ensayos de compresión uniaxial y nanoindentación y la estructura a niveles submicrométricos con técnicas de *scattering* de neutrones y rayos-x a bajo ángulo. En este capítulo se relatan los aspectos referidos al primero de los apartados experimentales, el de la textura.

En el ámbito de la ciencia de los materiales porosos, se entiende por textura del material al conjunto de propiedades físicas que describen la morfología de la estructura porosa a escala submicrométrica. En general, estas propiedades son la superficie específica, la porosidad, el volumen poroso específico, la distribución de tamaño y forma de los poros, etc. La textura de los aerogeles se ha determinado a través del estudio de las isothermas de fisisorción de nitrógeno. La forma de la isoterma y del ciclo de histéresis nos permite hacer una evaluación de la estructura del sólido poroso, obtener parámetros como la superficie específica, volumen poroso y porosidad, junto con la distribución de tamaño de poro. Esta es una técnica muy extendida en el estudio de materiales porosos en general<sup>1,2,3</sup> y de aerogeles en particular.<sup>4,5,6</sup> Es conveniente definir con precisión las distintas propiedades con los que se va a trabajar, ya que dependiendo de la especialidad de que se trate, éstas pueden significar ideas distintas.

## 1.- FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

### 1.1.- Conceptos

Superficie específica,  $S$ , hace referencia al área de la superficie exterior del sólido, el área de la interfaz sólido-aire. Es una magnitud que depende mucho de la escala con la que midamos, es decir, depende del tamaño de la sonda que utilizemos. Es conveniente recalcar la diferencia entre la superficie exterior de la muestra masiva, a vista de ojo humano, y la superficie accesible a una pequeña esfera de prueba de medio nanómetro de diámetro. Esta última será el valor al que hagamos referencia.

Densidad,  $\rho$ , *bulk density*, llamada también *densidad aparente*,  $\rho_{ap}$ . La necesidad de apellidarla como *aparente* en este contexto de trabajo sobre materiales porosos surge de la disyuntiva que aparece al hablar también de la *densidad del esqueleto*,  $\rho_{sk}$ , que hace referencia a la densidad del material que forma la estructura de la fase sólida, es decir, las paredes de los poros, o más concretamente en nuestro caso, las partículas nanométricas que constituyen el esqueleto. Las muestras con las que trabajamos rondan densidades sobre los  $0.5 \text{ g/cm}^3$ , mientras que el esqueleto poroso de sílice se considera que tiene una densidad 2.19 o  $2.09 \text{ g/cm}^3$ , dependiendo del proceso de síntesis.<sup>7,8</sup>

Porosidad,  $P$ , es la fracción de volumen del sólido que corresponde al espacio poroso, es decir, a la parte del volumen del material que no ocupa el esqueleto sólido. Por supuesto, este valor depende de la técnica con la que se mida, ya que dependiendo de la escala con la que miremos tendremos acceso a más o menos recovecos e intersticios, es decir, a más o menos volumen poroso. La porosidad de los aerogeles híbridos estudiados está alrededor del 70% ( $P=0.7$ ).

Volumen poroso específico,  $V_p$ , indica cuánto volumen por gramo de materia queda ocupado por espacio vacío (aire), es decir, de todo el volumen que ocupe una muestra, parte estará ocupado por el esqueleto, y el resto será espacio poroso. Esta magnitud está por definición relacionada con la porosidad anterior. En nuestro caso, nos encontramos con valores de  $V_p$  al rededor de  $1\text{-}2 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Distribución de tamaño de poro, *PSD*, (del inglés, *pore size distribution*) representa un histograma de población de los radios de los poros que podemos encontrar en el material. Se suele calcular partiendo de la derivada de la representación del volumen acumulado desorbido (o adsorbido) frente al radio de poro. La posición del pico que habitualmente

aparece en esta distribución indica el radio de poro más presente en el material, por lo que de este análisis se puede obtener un valor genérico del *radio de poro* de una muestra,  $R_p$ . Radios de poro típicos de los aerogeles de sílice híbridos se encuentran entre los 2 y los 10 nm.

Radio de partícula. En el caso de sistemas formados por partículas, podemos estimar el tamaño de éstas a partir del estudio de la superficie específica. Para ello, podemos suponer que el sistema está formado por esferas de densidad igual a la densidad del esqueleto, cuya superficie exterior es igual a la superficie específica del sistema.

## 1.2.- Breve reseña histórica

Los estudios de la microestructura de materiales porosos se han realizado utilizando esta técnica de fisisorción de gases desde que Langmuir publicara en 1919 su análisis del proceso de adsorción de gases sobre superficies planas de vidrio, platino y mica.<sup>9</sup> La expresión que dedujo se puede plantear como sigue:

Isoterma de Langmuir

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad [1]$$

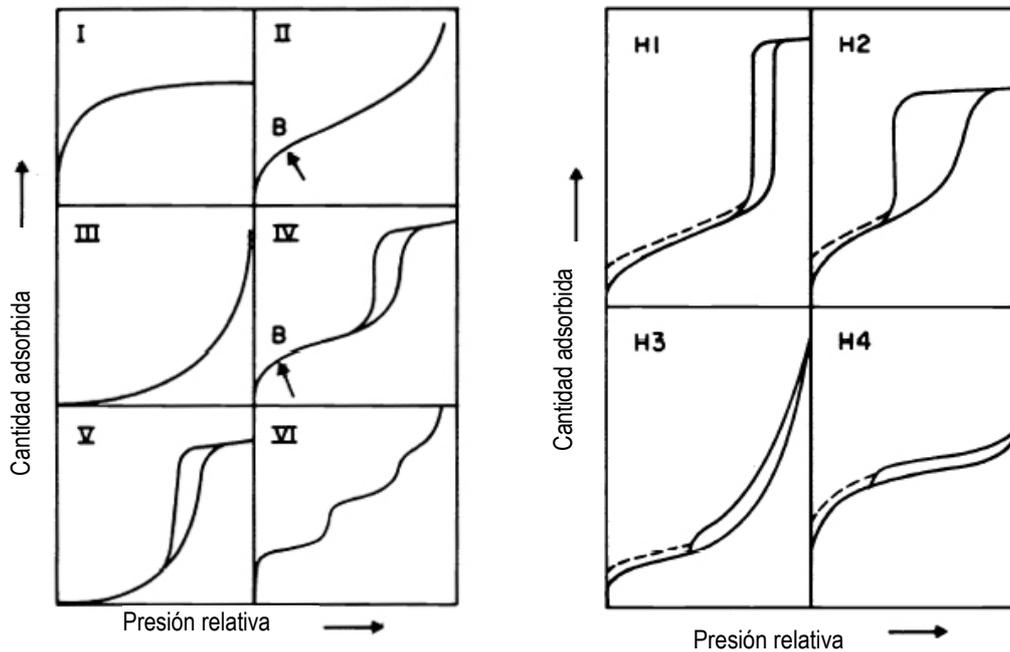
donde se relaciona el volumen adsorbido  $V$  a una presión relativa dada  $p$  y el volumen que recubre la superficie externa del material, o monocapa,  $V_m$ . El parámetro  $b$  incorpora la información de las energías de adsorción y desorción, temperatura, etc. Su modelo estaba limitado a la formación de la primera capa, por lo que se aplicaba principalmente a quimisorción o a materiales microporosos. La extensión del modelo a la adsorción mediante la formación de multicapas, fenómeno por el que se produce la adsorción en materiales porosos en general, corrió a cargo de Brunauer, Emmet y Teller<sup>10</sup> a finales de los años 30, quienes dedujeron la que se conoce como *ecuación BET*. A pesar de todas sus limitaciones y aproximaciones, como afirmaban Michal Kruk y Mietek Jaroniec en 2001,<sup>11</sup> “los días del análisis BET no se han terminado”.

Por otro lado, se abrió otro camino de explotación de la información que contienen las isotermas cuando en los años 50, Barret, Joyner y Halenda<sup>12</sup> desarrollaron su modelo de interpretación de las curvas para obtener una distribución de tamaño de poro. Partiendo de supuestos similares trabajaron Dollimore y Heal<sup>13</sup> pocos años después para desarrollar una

mejora del método de cálculo de la PSD, mientras que ya en los años 80, Horvath y Kawazoe<sup>14</sup> publicaron una nueva técnica de análisis de las curvas cuyo uso no se ha extendido significativamente dado el alto grado de artefactos que presenta y que hay que saber discriminar de los resultados reales.

### 1.3.- Fundamento

Se llama isoterma de adsorción/desorción a la representación del volumen de gas adsorbido/desorbido por el sólido frente a la presión de equilibrio relativa a la presión de saturación ( $P/P_0$ ) del gas. Cuando la rama de la desorción no coincide con la rama de la adsorción se produce un ciclo de histéresis.<sup>15</sup> De la forma de las curvas isotermas y de la forma de los ciclos de histéresis se pueden deducir diversos aspectos de la estructura del sólido responsable de la fisorción. Esto ha llevado a la IUPAC<sup>16</sup> a aceptar sendas clasificaciones de los tipos de isotermas<sup>17</sup> y de los tipos de ciclos de histéresis, con sus correspondientes descripciones de la superficie del material<sup>11</sup> tal y como se muestra en la siguiente figura.



**Figura 1.** Clasificación de las isotermas de fisorción (arriba) y de los ciclos de histéresis de las isotermas del tipo IV. ([www.iupac.org](http://www.iupac.org))

Las curvas del tipo I se asocian a materiales microporosos o adsorción en una monocapa, en los que hay una gran capacidad de adsorción<sup>11</sup> (quimisorción), mientras que en materiales macroporosos en los que se adsorbe mediante la formación de multicapas

encontraremos curvas del tipo II y III. Por otro lado, en los materiales mesoporosos en los que primero se da la formación de multicapas y posteriormente la condensación capilar mostrarán curvas del tipo IV y V. Con respecto a los ciclos de histéresis, los del tipo H1 se asocian a poros cilíndricos o formados por esferas empaquetadas, con cierta regularidad en tamaño. Los ciclos H2 revelan los efectos de gran conectividad entre los poros, poros en forma de canales o de tinteros, mientras que los tipos H3 y H4 indican la presencia de poros formados por partículas achatadas y poros en forma de rendija respectivamente.

El método de fisisorción de nitrógeno se fundamenta en el hecho de que cuando un sólido (adsorbente) se encuentra en un volumen cerrado y se pone en contacto con un gas (adsorbato) a una presión determinada, comienza a adsorber este gas disminuyendo de este modo la presión. Midiendo la presión de equilibrio y conocido el volumen de gas introducido en el recipiente cerrado, se puede conocer el volumen de gas adsorbido por el sólido. La isoterma de adsorción/desorción representa el volumen adsorbido/desorbido a distintas presiones de equilibrio, partiendo del vacío hasta la presión de saturación del adsorbato, todo ello a temperatura constante. Si partimos de la presión de saturación y recorremos el camino midiendo volúmenes desorbidos frente a la presión decreciente hasta el vacío, construiremos la rama de desorción. Debido a los fenómenos de condensación capilar que pueden darse dentro de los poros, es decir, que el adsorbato se condense en el interior de un poro a presiones menores que su presión de saturación, la desorción no recorre el mismo camino que la adsorción, apareciendo por ello un ciclo de histéresis. Cuando la adsorción/desorción está gobernada por interacciones débiles como las Fuerzas de Van der Waals se habla de fisisorción, y comprende tanto el proceso de adsorción como el de desorción.<sup>18</sup>

Para la descripción de la porosidad utilizaremos la clasificación de la IUPAC, que designa *macroporos* a aquellos poros de tamaños mayores de 50 nm, *mesoporos* a los comprendidos entre los 2 y los 50 nm, y *microporos* a aquellos poros menores de 2 nm.<sup>19</sup> En los microporos, el mecanismo por el que se produce la adsorción es debido a la condensación, ya que debido a su reducido tamaño es imposible que se formen multicapas. Es conveniente recordar que la molécula de nuestro adsorbato presenta una sección eficaz de 0.162 nm<sup>2</sup> lo que puede relacionarse con un diámetro efectivo de alrededor de 0.457 nm. Sin embargo, el espesor estadístico considerado a la hora de evaluar la superficie específica es algo menor, 0.354 nm.<sup>20</sup> Conviene tener en cuenta que establecer un tamaño de poro de un nanómetro de radio o menor con una sonda de este tamaño está cerca del límite físico. En

cuanto al proceso de fisiorción en un mesoporo ocurre primero por la formación de las multicapas y posteriormente por condensación capilar, provocando de este modo que aparezcan ciclos de histéresis en la curva de adsorción/desorción.

Del propio estudio de la isoterma, observando el volumen total adsorbido a una presión aproximada a la de saturación, y suponiendo que el adsorbato condensado en los poros tenga la misma densidad que el adsorbato líquido masivo, podemos deducir el *volumen poroso específico*,  $V_p$  de la muestra. Por definición, también podemos relacionar esta magnitud con la *porosidad*,  $P$ . Si densidad de la muestra es  $\rho$ , se tiene que:

$$P = \rho V_p \quad [2]$$

También, si se considera la muestra formada por un esqueleto de densidad  $\rho_{sk}$  y lo que no es esqueleto lo consideramos vacío, se puede establecer la siguiente relación entre volumen poroso específico y densidad, teniendo en cuenta la relación entre el volumen total  $V_T$  y los volúmenes poroso  $V_p$  y del esqueleto  $V_{sk}$ ,  $V_T = V_{sk} + V_p$  (Figura 2):

$$V_p = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{sk}} \quad [3]$$



**Figura 2.** Diagrama explicativo de la relación entre el volumen total de la muestra, el volumen poroso ( $V_p$ ) y volumen que ocupa el esqueleto ( $V_{sk}$ ).

Para la determinación de la superficie específica hemos trabajado con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En concreto, este método se centra en los primeros puntos de la rama de adsorción, es decir, al comenzar el experimento antes de que se produzca la condensación capilar. Para presiones muy bajas, la adsorción se produce por una interacción entre las moléculas superficiales del sólido y el adsorbato. Por el hecho de estar en la frontera del material, estas moléculas superficiales se encuentran en una situación de insaturación coordinativa, lo que provoca que existan contribuciones iónicas, valencias residuales, etc. que la teoría general de la adsorción relaciona con los sitios accesibles a las moléculas de adsorbato. El método BET parte de la idea de Langmuir de que en el sólido se encuentra un número determinado de *sitios de adsorción*, y en cada uno de ellos cabe una única molécula de adsorbato. Planteando el equilibrio entre las moléculas ya adsorbidas y las que se desorben y considerando la teoría cinética de los gases se deduce la expresión de la *isoterma de Langmuir*. El trabajo de Brunauer et col. amplía esta idea de equilibrio entre lo adsorbido y lo que se desorbe a las multicapas, obteniendo finalmente la ecuación BET, que relaciona el volumen adsorbido y la presión de equilibrio con el volumen de la primera monocapa.

Ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad [4]$$

que relaciona volumen adsorbido  $V$ , presión de equilibrio y de saturación  $P$  y  $P_0$ , y volumen de la monocapa  $V_m$ . La constante  $C$  depende de la energía de adsorción y de la temperatura. Del ajuste lineal de esta expresión se puede obtener el volumen de la monocapa y conocido el espesor estadístico de esta monocapa, se obtiene fácilmente la superficie accesible al adsorbato. Un buen resumen de este método puede encontrarse en anexo B de la referencia [21].

Por último, la distribución de tamaños de los poros que se encuentran en la superficie puede estudiarse a través del análisis BJH de las curvas de fisisorción. Este método parte de suponer un modelo de poro cilíndrico y de la ecuación de Kelvin, que relaciona el radio del menisco  $r$  con la presión a la que comienza a condensarse/evaporarse el adsorbato líquido que contiene.

Ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V \cos \theta}{rRT} \quad [5]$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial y  $\theta$  el ángulo de contacto.

También es necesario conocer para esta interpretación de la isoterma, la relación entre el radio del menisco del adsorbato condensado en el poro cilíndrico con el radio del poro. Ésta se establece a través de las curvas- $t$  que relacionan volumen adsorbido con espesor de la multicapa. Con esta información se pueden convertir los datos de la isoterma y transformarlos en una relación volumen adsorbido-radio de poro, es decir, en la curva de distribución de radio de poro (PSD).

La calidad y precisión de ambos métodos de análisis BET y BJH han sido evaluadas vía simulación por ordenador.<sup>22,23,24</sup> Para este fin se construyeron sistemas porosos formados por centenares de miles de partículas esféricas de carbono, y sobre ellos se simuló por Monte Carlo el experimento de fisisorción de  $N_2$  obteniendo las correspondientes isotermas. Estas isotermas son analizadas con los métodos referidos y sus resultados comparados con aquellos considerados exactos, es decir, los calculados por consideraciones geométricas dado

que se conoce perfectamente la posición de cada una de las partículas que forma el sistema. Entre otras cuestiones, estos autores concluyen que a pesar de que los sistemas no cumplen los requisitos de la ecuación BET, la ecuación ajusta bien para las primeras monocapas aunque para sistemas microporosos sobrevalora la superficie específica. Por otro lado afirman que la descripción de los sistemas porosos como una colección de cilindros no es apropiada, ya que sobreestima el radio de poro

### **1.2.- Procedimiento experimental**

En nuestro caso, trabajamos con nitrógeno como adsorbato a una temperatura constante de 77 K. En el laboratorio hemos realizado los experimentos en un instrumento de adsorción/desorción automatizado Sorptomatic 1990, de Fisons Instruments. Las muestras son molidas antes de su introducción en el portamuestras, para favorecer la difusión del nitrógeno por toda la muestra. Previamente al experimento, también son introducidas en un horno a 100 °C y a vacío ( $P < 1$  kPa) para eliminar restos indeseables de la muestra. Tras el experimento, la cantidad de muestra es pesada con precisión, ya que la masa es un parámetro crítico a la hora de determinar las magnitudes específicas.

El estudio se centrará, primero, en la evolución de la forma de la curva y su ciclo de histéresis, atendiendo a las indicaciones de la clasificación de la IUPAC, y posteriormente, la dependencia que los distintos parámetros que se pueden derivar del estudio de estas isotermas puedan tener con el citado contenido orgánico. Este estudio debe llevarnos a discutir sobre la estructura de estos materiales híbridos, así como a un nivel más concreto, a discutir sobre la posible relación estructural que pueda establecerse entre estas dos fases - la orgánica del polímero y la inorgánica de la sílice porosa - a escalas nanométricas. Este último planteamiento podrá contrastarse con lo planteado en el capítulo de modelos estructurales, acerca de los modelos para aerogeles híbridos.

## **2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA**

Otra técnica utilizada para la caracterización de nuestros sistemas ha sido la microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). La técnica de microscopía de barrido, que hubiera sido otra herramienta muy interesante para el objeto de esta tesis tuvimos que descartarla ya que los aerogeles utilizados presentaban muchos problemas de carga de la muestra, haciendo imposible obtener imágenes de calidad a los

aumentos necesarios para la investigación desarrollada. Por esta razón, presentamos únicamente las micrografías de transmisión, de donde se pueden extraer ciertas conclusiones. La microscopía electrónica en general, y la de transmisión en concreto, es una técnica bastante agradecida, en el sentido de que, cuando habla, es muy elocuente. Es por ello por lo que es bastante utilizada en el ámbito de la investigación estructural de aerogeles.<sup>25,26</sup>

En la microscopía electrónica nos acercaremos a escalas de tamaños del rango de análisis de la textura según los análisis BET y BJH. Del mismo modo, nos acercaremos a la estructura de los aerogeles que trata de ser imitada por los modelos de racimo, a escalas nanométricas en las que es posible apreciar los elementos estructurales y los distintos niveles de agregación que presuponen dichos modelos.

Una limitación de la técnica es el hecho de que debe suponerse que la información que se presenta en forma de micrografías es representativa del conjunto del material, y que no corresponde a situaciones particulares que pudieran darse en las zonas concretas que aparecen en las fotos. Por lo tanto, a partir de una observación detallada de las distintas parcelas de la muestra, las características de la materia dispersa que se observan son representativas del conjunto del material.

El fundamento de esta técnica está ampliamente desarrollado en otros trabajos.<sup>27</sup> La formación de una imagen puede desglosarse en dos etapas: la interacción del haz de electrones incidentes con el material objeto de estudio y la interferencia de los haces difractados. El primer paso se debe a la interacción de las partículas con el potencial eléctrico de la materia que queremos observar, y consecuencia de esto es la dispersión del haz difractado. Este fenómeno tiene asociado una componente elástica, que es la difracción de electrones que nos interesa, y otras componentes inelásticas como la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersos, etc... Tras la interacción, la lente objetivo del microscopio hace converger en un punto a todos los haces difractados con el mismo ángulo, formando de este modo la imagen del material estudiado.

Para su observación en el microscopio electrónico de transmisión, las muestras se depositaron sobre películas de carbono agujereado (*holy carbon*) fijadas a una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro. Siguiendo el procedimiento habitual<sup>28</sup> para colocar las muestras, las rejillas se sumergieron en una suspensión de n-hexano de la muestra. De este modo, algunas gotas de esta suspensión quedaban sobre la rejilla, y tras la evaporación del solvente,

quedaban algunas partículas preparadas para su observación sobre el grid. Las imágenes se tomaron en los Servicios Centrales de la Universidad de Cádiz, en un microscopio JEOL JEM-1200EX a 120kV, con una resolución punto a punto de 0.2 nm.

## Referencias

- <sup>1</sup> D. M. Smith, D. W. Hua, W. L. Earl. *MRS Bulletin* April 1994, 44-48 (1994)
- <sup>2</sup> C. Barrera-Solano, L. Esquivias, M. Piñero. *Journal of the European Ceramic Society* 18(10) 1429-1438 (1998)
- <sup>3</sup> N. de la Rosa-Fox, E. Blanco, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 196, 297-303 (1996)
- <sup>4</sup> N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A. M. Rawashdeh. *Nanoletters* 2(9) 957-960 (2002)
- <sup>5</sup> L. Esquivias, J. Rodríguez-Ortega, C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 239-243 (1998)
- <sup>6</sup> S. Gavalda, K. Kaneko, K. T. Thomson, K. E. Gubbins. *Colloids and Surfaces A* 187-188, 531-538 (2001)
- <sup>7</sup> M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 194-200 (1992)
- <sup>8</sup> L. Esquivias, M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, F. L. Cumbreira, J. Zarzycki, in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, p315. Edited by D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons Inc. 1992.
- <sup>9</sup> I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 40(9) 1362-1403 (1919)
- <sup>10</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938)
- <sup>11</sup> M. Kruk, M. Jaroniek. *Chem. Mater.* 13, 3169-3183 (2001)
- <sup>12</sup> E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951)
- <sup>13</sup> D. Dollimore, G. R. Heal. *J. appl. Chem.* 12, 109 (1964)
- <sup>14</sup> G. Horvath, K. Kawazoe. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 470-475 (1983)
- <sup>15</sup> C. G. V. Burgess, D. H. Everett, S. Nuttall. *Pure & Appl. Chem.* 61(11) 1845-1852 (1989)
- <sup>16</sup> K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska (IUPAC Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data). *Pure & App. Chem.* 57(4) 603—619 (1985)
- <sup>17</sup> S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapours*, p150. Oxford Univ. Press, 1944.
- <sup>18</sup> Julián Rodríguez Oterga. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 1996.
- <sup>19</sup> N. Husing, U Schubert. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22-45 (1998)
- <sup>20</sup> L. Jelinek, E. Kovats. *Langmuir* 10, 4225 (1994)
- <sup>21</sup> Juan Primera Ferrer, Tesis Doctoral, Université de Montpellier II, 2002.
- <sup>22</sup> S. Gavalda, K. E. Gubbins, Y. Hanzawa, K. Kaneko, K. T. Thomson. *Langmuir* 18, 2141-2151 (2002)
- <sup>23</sup> L. Gelb, K. E. Gubbins. *Langmuir* 15, 305-308 (1999)
- <sup>24</sup> L. Gelb, K. E. Gubbins, *Langmuir* 14, 2097-2111 (1998)
- <sup>25</sup> R. M. Stroud, J. W. Long, J. J. Pietron, D. R. Rolison. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350, 277—284 (2004)
- <sup>26</sup> M. Moner-Girona, A. Roig, E. Molins, J. Llibre. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 645—649 (2003)
- <sup>27</sup> J. J. Calvino, Tesis doctoral. Universidad de Cádiz, 1992.
- <sup>28</sup> A. Fukami, K. Adachi. *Journal of Electron Microscopy* 14(2) 112 (1965)



## CAPÍTULO 2

# Propiedades mecánicas

La caracterización mecánica de los aerogeles híbridos es otro de los aspectos estudiados. Para este fin se utilizaron por un lado, las técnicas de compresión uniaxial y relajación realizadas en una máquina de ensayos universal, y por otro lado, en una máquina de nanoindentación se estudiaron ciclos de carga y descarga y ensayos de fluencia. Este estudio mecánico se centrará en diversos aspectos del comportamiento mecánico de los aerogeles híbridos orgánico/inorgánicos de sílice, como por ejemplo, evaluará los parámetros módulo de Young, dureza y carga de ruptura, obtenidos tanto por compresión uniaxial como por nanoindentación, o también se tratará de elaborar una descripción micromecánica del papel de las distintas fases presentes en el *nanocomposite*. Por último, el carácter viscoelástico de los aerogeles híbridos se estudiará a través de los ensayos de relajación y de fluencia.<sup>1</sup> En general, se intentará elaborar una descripción global, desde un punto de vista microestructural, de la respuesta mecánica de los aerogeles híbridos y su dependencia con el contenido orgánico.

### 1.- BREVE RESEÑA HISTÓRICA

Conjuntamente con el despertar de los aerogeles en los años 60, comenzó el estudio de las propiedades mecánicas de estos singulares materiales.<sup>2</sup> Pero hubo de esperar hasta los años 80 para que, junto con el despegue de la popularidad de los aerogeles, comenzaran a extenderse los diversos estudios sobre sus propiedades mecánicas. A finales de esa década comenzaron los trabajos de caracterización mecánica, a través de medidas de la velocidad del

sonido o por técnicas estáticas como compresión uniaxial, diametral o flexión en tres puntos.<sup>3,4</sup>

Woignier y Phallipou comenzaron el estudio por flexión en tres puntos, continuando con la relación entre la estructura y las propiedades mecánicas.<sup>5,6</sup> Para ello partieron de un sencillo modelo estructural de esferas cohesionadas para explicar la relación entre su comportamiento mecánico y la densidad. Esta línea de estudio de las propiedades mecánicas relacionándolas con la densidad en materiales porosos es un campo bastante frecuentado. Se ha abordado en estas décadas desde distintos puntos de vista, comenzando con la aplicación de las leyes de escala expuestas por LeMay para sistemas de baja densidad<sup>7</sup> entre las propiedades mecánicas y la densidad del sistema que se desprenden de la teoría de la percolación<sup>8,9</sup> y corroboradas experimentalmente por Gibson y Ashby.<sup>10</sup> En particular, los exponentes que gobiernan la relación entre el módulo elástico y la densidad han sido buscados y discutidos<sup>11</sup> o relacionados con la porosidad del material o con la dimensión fractal.<sup>12</sup>

A partir de los años 90 ya se comenzó a trabajar en la posibilidad de reforzar los geles con la introducción de distintas fases en la estructura de sílice porosa. Así, desde el nacimiento de los geles híbridos<sup>13</sup> orgánico/inorgánicos en 1986, se ha buscado evitar su fragilidad mediante la inclusión de una fase orgánica. Pekala comenzó trabajando la síntesis y caracterización<sup>14,15</sup> pero fue Mackenzie quién estableció para los geles híbridos que según aumentamos la proporción entre la fase orgánica e inorgánica pasamos de tener materiales quebradizos y frágiles a otros elastoméricos.<sup>16,17</sup> Parmenter y Milstein también trabajaron en reforzar la estructura y para ello introdujeron microfibras en la matriz<sup>4</sup> evaluando su respuesta mecánica. En esta línea son también interesantes los trabajos recientes de N. Leventis<sup>18</sup> que sintetiza aerogeles reforzando su estructura con polihexametileno-diisocianato, y también evalúa la influencia de nuevos procesos de secado de aerogeles en las propiedades mecánicas.<sup>19</sup> También es interesante mencionar los trabajos de Marlière<sup>20</sup> sobre estudios de la adición de partículas de sílice coloidal a la estructura. Estos aspectos también han sido estudiados por Moner-Girona y Molins<sup>21</sup> quienes analizan la influencia de las condiciones de la síntesis así como de la inclusión de carbono pulverizado. Afirma que la adición del carbono aumenta la elasticidad manteniendo la misma dureza que la sílice sin carbono.

Este último trabajo mencionado se realizó con una técnica relativamente nueva, conocida como indentación instrumentalizada o nanoindentación.<sup>22</sup> Generalmente esta

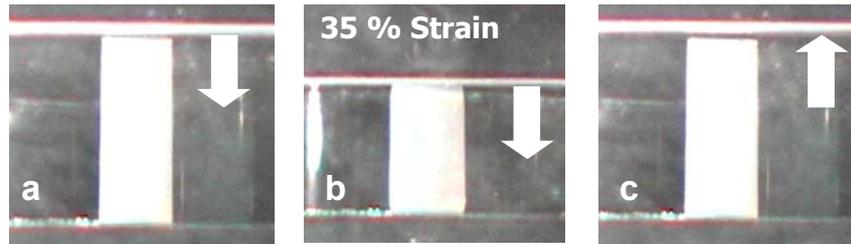
técnica se utilizó para el estudio de las propiedades de los recubrimientos, pero pronto se extendió para el estudio de las superficies de materiales, así como para el estudio de la física fundamental que reside en la respuesta de los materiales en estos ensayos.<sup>23</sup> Desde hace años ya está siendo utilizada para la caracterización mecánica de polímeros,<sup>24,25</sup> *nanocomposites*,<sup>26</sup> y en los aerogeles.<sup>27,28,29,30</sup> Con esta técnica podemos evaluar diversos parámetros como el módulo elástico, dureza o parámetro de recuperación elástico. Al trabajar en escalas muy pequeñas, los ensayos de ciclos de carga y descarga así como los ensayos de fluencia nos permiten acercarnos al comportamiento micromecánico de las estructuras de los materiales en general y de los aerogeles híbridos en particular. Esto nos permite obtener elementos para la descripción en términos del comportamiento de las distintas fases que se encuentran en la estructura y del papel que desempeñan frente a la acción mecánica.

Un último aspecto digno de resaltar en esta reseña es la simulación por ordenador aplicada al estudio de las propiedades mecánicas de los aerogeles, que como muchos otros campos de la investigación, también ha sufrido la invasión de estas máquinas. Dos líneas de ataque son las más populares. Por un lado, continuando con la línea anteriormente mencionada de Emmerling,<sup>12</sup> Hang-Shin Ma ha presentado trabajos interesantes sobre los exponentes de leyes de escala del módulo elástico partiendo de sistemas DLCA<sup>7,31,32</sup> (*Difussion Limited Cluster-Cluster Aggregation*) con la utilización del Método de Elementos Finitos. Por otro lado está la línea de la simulación de los ensayos mecánicos y el estudio de los valores resultantes para contrastar las teorías sobre el comportamiento micromecánico. Para ello varios grupos han simulado los ensayos de nanoindentación por diversas técnicas como Monte Carlo o Elementos Finitos,<sup>33,34,35</sup> aunque su aplicación a los aerogeles no está muy extendida todavía.

## 2.- COMPRESIÓN UNIAXIAL

El segundo bloque experimental de este trabajo estudia las propiedades mecánicas de los aerogeles. Se ha trabajado tanto en la caracterización mecánica de las muestras sintetizadas como en el estudio de la dependencia de estas propiedades con el contenido en fase orgánica. Se han realizado ensayos de compresión uniaxial y ensayos de relajación viscoelástica. Estos ensayos se han realizado en una máquina universal Autograph AG-1 de Shimadzu con una celda de carga de 5kN y para el tratamiento de los resultados y la obtención de las magnitudes se ha utilizado el software Trapezium2 de Shimadzu. Los

ensayos se realizaron sobre muestras cilíndricas con una relación de altura/diámetro  $H/D \approx 2$ , con  $D \approx 8$  mm, dentro del estándar<sup>36</sup> ASTM: D2938. Después de pulir las bases de la muestra para conseguir el mayor paralelismo posible, se procedió a la compresión a una velocidad de 0.5 mm por minuto. Para aislar la muestra durante el ensayo así como evitar el esparcimiento de trozos de la muestra tras su posible fractura durante los ensayos, se colocó un collar de plástico rodeando la muestra y la celda de carga. En la Figura 1 se muestran tres momentos en el ensayo de carga y descarga en compresión uniaxial para un aerogel híbrido.



**Figura 1.** Esquema de los ensayos de compresión uniaxial. La muestra tiene de altura máxima unos 15mm.

Las magnitudes mecánicas involucradas en el experimento son las siguientes:

a) Módulo elástico (módulo de Young). En un material perfectamente elástico existe una proporcionalidad entre la tensión o esfuerzo ejercido y la deformación producida, de acuerdo con la Ley de Hooke.<sup>37</sup> Si la tensión es uniaxial, el módulo de Young es la constante de proporcionalidad entre estas magnitudes. En materiales flexibles, con muy poco esfuerzo de compresión obtendremos grandes deformaciones, por lo que la representación de esfuerzo frente a deformación será una recta de pendiente muy pequeña, lo que corresponde a valores del módulo de Young bajos. Por otro lado, en materiales rígidos, necesitaremos grandes tensiones para conseguir deformaciones significativas, lo que viene a corresponderse con representaciones de pendientes muy altos, es decir, valores del módulo de Young muy altos. Sirva de referencia el valor del módulo de Young del fémur humano que es de unos 1000 MPa.<sup>38</sup>

En materiales más complejos tendremos curvas de esfuerzo/deformación que se alejan del comportamiento lineal. Es en estos casos donde tenemos que definir cuál es la zona de la curva de donde se toma el valor del módulo de Young. Existen diversas definiciones, tal y como se indica en la Figura 2.

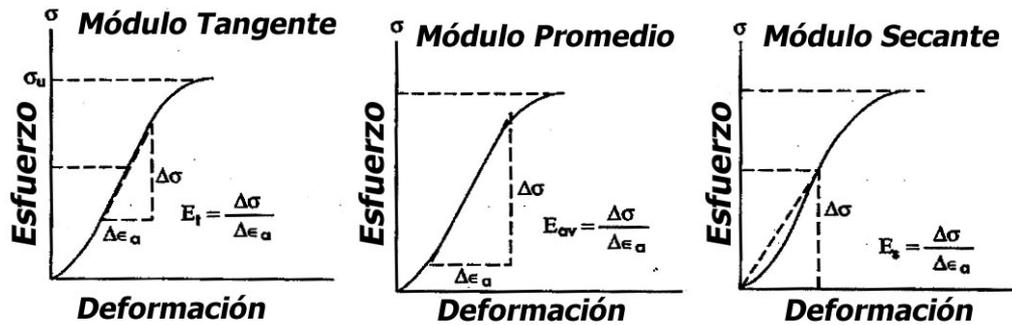


Figura 2. Tres modos del cálculo del Módulo elástico (o Módulo de Young) a partir de la curva de esfuerzo-deformación.

Para el cálculo del módulo elástico, puede utilizarse uno de los tres valores que se pueden obtener de la curva esfuerzo-deformación de los ensayos en compresión o en tensión. Estos tres valores se denominan Tangente, Promedio y Secante y su cálculo se realiza sobre la propia curva. En este trabajo hemos utilizado la primera definición, Módulo Tangente, por ser precisamente la primera respuesta estable del material lo que estamos buscando.

b) Carga de ruptura. Nos indica la fuerza que es capaz de soportar el material antes de romperse. En las curvas de tensión-deformación, la carga de ruptura se obtiene a partir del valor máximo del esfuerzo soportado cuando se fractura el material.

c) Módulo de relajación. Una característica de los polímeros amorfos es la *viscoelasticidad*. Un material viscoelástico combina el comportamiento de un material elástico ideal, es decir, el desplazamiento es proporcional a la tensión aplicada (sólido de Hooke) con las del un líquido ideal cuya variación de deformación es proporcional a la carga (fluido newtoniano). Así, el comportamiento de estos materiales puede ser representado mediante la asociación de un resorte y un amortiguador ideales. Si se combinan en serie resulta el fluido de Maxwell, mientras que si asocian en paralelo, resulta el sólido de Kelvin-Voight.<sup>39</sup> Típicamente, quedan caracterizados mediante sendos experimentos de relajación y fluencia.<sup>40</sup> En un material viscoelástico del tipo fluido de Maxwell, si la deformación se mantiene constante, la tensión disminuye exponencialmente. Análogamente, si se trata de un sólido de Kelvin-Voight, al aplicar una tensión constante, la deformación no es instantánea sino que tarda un tiempo en alcanzar la deformación máxima. Dos magnitudes equivalentes, el *tiempo de relajación* y el *tiempo de retardo*, caracterizan la velocidad de evolución de la tensión y la de la deformación, respectivamente. Ambos comportamientos mecánicos dependen de la temperatura.

En nuestro caso, trabajando a temperatura ambiente, comprobamos cómo se manifiesta esta característica en los aerogeles con cierta cantidad de polímero. En la serie de aerogeles híbridos se ha estudiado la viscoelasticidad en función de la concentración de la fase orgánica. Recordemos que los polímeros utilizados son precursores de la silicona, ejemplo paradigmático de material viscoelástico, por lo que es de esperar una gran influencia de la cantidad relativa de fase orgánica a este respecto.

Para el estudio mecánico de los materiales viscoelásticos, se generaliza la noción de los módulos elásticos introduciendo los módulos en función del tiempo. Así, hemos medido el *módulo de relajación* definido como la relación entre  $\sigma(t)$  y  $\epsilon_0$ , siendo  $\sigma(t)$  el esfuerzo necesario para mantener la deformación constante  $\epsilon_0$  aplicada a la muestra. Es decir,

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad [1]$$

La deformación relativa impuesta a todas las muestras ha sido siempre del 70% de la deformación máxima tolerada por las muestras durante varias horas. En la representación log-log del módulo de relajación frente al tiempo se pueden observar los regímenes de respuesta mediante las tendencias que presenta la curva.<sup>40</sup>

### 3.- NANOINDENTACIÓN

La segunda técnica de análisis mecánico utilizada es la nanoindentación. Esta técnica estudia las propiedades mecánicas de la superficie de los materiales a escalas submicrométricas. Su fundamento reside en indentar con una punta de un material conocido una muestra hasta una cierta profundidad. Durante la realización de un ensayo de nanoindentación, los datos de carga aplicada  $P$  por la punta y profundidad alcanzada  $h$  son recogidos con precisión en función del tiempo y se presentan en las curvas  $P-h$  (Carga-profundidad).

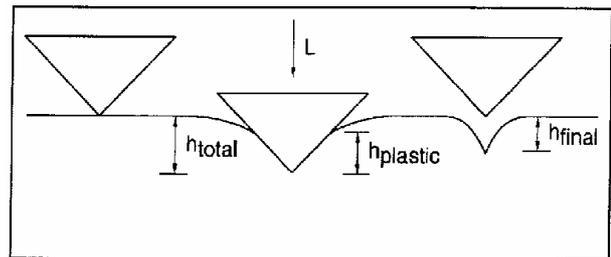


Figura 3. Esquema de una nanoindentación. Las deformaciones indicadas están en el orden de las micras.

Los ensayos realizados en nuestras muestras son, por un lado ciclos de carga y descarga en los que se aplica una carga creciente hasta un cierto límite prefijado y posteriormente se descarga, siempre a un ritmo de variación de carga controlado. Y por otro lado, los ensayos de fluencia en los que se aplica una carga constante y se recogen los datos de la profundidad en función del tiempo. Del análisis de las curvas de carga frente a profundidad o profundidad frente a tiempo se obtienen los valores de los parámetros mecánicos y se caracteriza la respuesta. Los dos parámetros mecánicos estudiados habitualmente con esta técnica son la dureza  $H$  y el módulo elástico relativo  $E_r$  al que también se hará referencia como módulo relativo o módulo elástico.

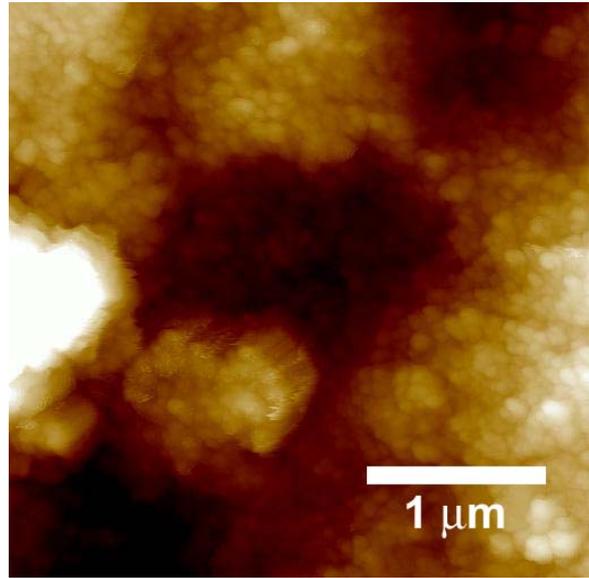
Los ensayos se pueden realizar sobre la superficie de la muestra formando una retícula con los distintos sitios de indentación de manera que tras el análisis de cada una de las curvas podemos representar espacialmente las distintas propiedades mecánicas obtenidas. De este modo es posible realizar un mapa superficial de las distintas propiedades mecánicas con una resolución del orden de decenas de micras. En estas representaciones bidimensionales se observa la disposición de las propiedades de la estructura a escala micrométrica, y la comparación entre mapas de distintas propiedades permite discutir sobre las propiedades de las distintas regiones observadas en la superficie de la muestra.

### **¿Por qué Nanoindentación?**

Es interesante detenerse un instante a reflexionar sobre esta técnica y su aplicabilidad al estudio de los aerogeles. De entrada hay que decir que la primera gran ventaja de esta técnica frente a otras es que, al trabajar a escalas tan reducidas, permite cientos de ensayos en una pequeña muestra. De este modo se consigue una estadística muy buena, aspecto importante en los resultados de propiedades mecánicas que suelen estar afectados de una gran dispersión. Esta es una gran ventaja frente a los ensayos de compresión uniaxial, en los que a excepción de muestras perfectamente elásticas, sólo puede obtenerse un valor por muestra. Por otro lado es necesario tener en cuenta que lo que se está midiendo al hacer una prueba de nanoindentación no es lo mismo que al hacer una prueba de compresión uniaxial. Es decir, los mecanismos que entran en juego, aunque relacionados, no tienen porqué ser los mismos. Por lo tanto, los valores de dureza y módulo de Young que se puedan obtener por sendas técnicas no han de ser idénticos.

En cuanto a los inconvenientes que puedan aparecer a la hora de aplicar esta técnica al estudio de los aerogeles híbridos, el primero y más significativo es que la rugosidad o

porosidades del material puede llegar a ser de un orden de magnitud cercano al del tamaño de la punta, por lo que puede ser difícil obtener resultados regulares, dependiendo de si se pincha en poro o en matriz. En la imagen que se presenta en la figura adyacente se muestra a título informativo una imagen de un aerogel híbrido tomada con un microscopio de fuerza atómica que da idea del tamaño de los macroporos. El segundo inconveniente es que la indentación puede ser sensible a las interacciones superficiales que haya entre el material de la punta y la muestra, por lo que no está recomendada esta técnica para materiales con módulos inferiores a 5MPa.<sup>23</sup> En nuestro caso estamos un orden de magnitud por encima de este límite.



**Figura 4.** Imagen de AFM tomada sobre un aerogel híbrido.

### 3.1.- Módulo de Young y Módulo relativo

Para estudiar el problema del módulo de Young en experimentos de indentación, se parte de considerar que el desplazamiento total de la punta es la suma de las deformaciones de indentador y de la muestra. La resolución del problema nos conduce a la siguiente relación:

$$\frac{I}{E_r} = \frac{I - \nu_i^2}{E_i} + \frac{I - \nu_m^2}{E_m} \quad [2]$$

de donde, conociendo las relaciones de Poisson de muestra  $\nu_m$  e indentador  $\nu_i$  y el módulo de Young del indentador  $E_i$ , podemos obtener el Módulo de Young de la muestra  $E_m$ . Para el caso de la punta con la que trabajamos, tenemos que la relación de Poisson del diamante es de  $\nu_i = 0.07$ , siendo su módulo  $E_i = 1140$  GPa. Comparado con los valores típicos de los aerogeles de sílice, que rondan los 100 MPa, el término del indentador es despreciable, con lo que se puede asegurar que:

$$\frac{I}{E_r} \approx \frac{I - \nu_m^2}{E_m} \quad [3]$$

Otra cuestión es la relación de Poisson de un material compuesto. A un aerogel de sílice pura de densidad  $0.1 \text{ g/cm}^3$ , se le considera una la relación de Poisson<sup>30</sup>  $\nu=0.2$ . Para el caso del polímero utilizado, PDMS, la razón de Poisson calculada es<sup>24</sup>  $\nu=0.5$ , es decir, que no sufre pérdida de volumen en la deformación. Ahora para nuestros aerogeles, la relación dependerá de las relaciones de Poisson de las diferentes fases que los forman. Para estudiar esto, podemos evaluar si hay cambios significativos en la razón de Poisson debido a la inclusión del polímero en el aerogel, aunque otros autores<sup>41,42</sup> muestran valores de la razón para aerogeles de sílice con otros aditivos ligeramente menores a 0.2, o directamente utilizan este valor de 0.2 para aerogeles con varios componentes.<sup>28</sup> Por lo tanto podemos plantear que el valor final se encuentre dentro de estos límites, 0.2-0.5 y generalmente cercano al límite inferior para muestras con poco contenido orgánico. Luego, se puede considerar que el factor  $(1-\nu_m^2)$  siempre será cercano a uno, por lo que consideraremos que  $E_r \approx E_m$ .

### 3.2.-Ciclos de carga y descarga

Para analizar las curvas obtenidas en los ensayos de ciclos de carga y descarga, el modelo utilizado es el propuesto por Oliver y Pharr en 1992, conocido como Método de Rigidez Continua<sup>43</sup> (*Continuous Stiffness Method*). Es con diferencia el modelo más citado, utilizado y discutido. Este modelo parte del análisis elástico de Sneddon, en el que se relaciona la rigidez  $S$  (Figura 5) con el módulo relativo,  $E_r$ :

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_r \quad [4]$$

donde el parámetro  $\beta$  depende de la geometría del indentador, siendo  $\beta=1$  para una indentación esférica y  $A$  es el área de la indentación. Por un lado, la rigidez se calcula como la derivada de la curva de descarga en el punto de carga máxima, es decir:

$$\left. \frac{dP}{dh} \right|_{P=P_{max}} = S \quad [5]$$

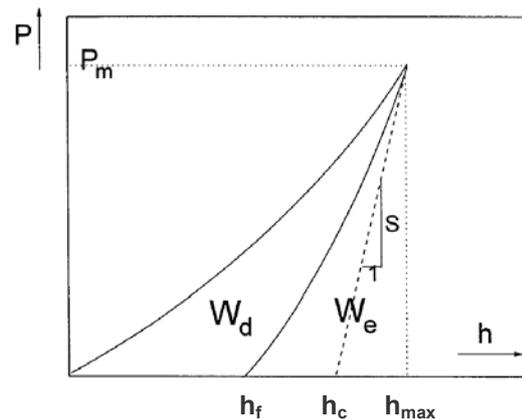


Figura 5. Esquema de un ciclo de carga-descarga.  $P$ , es la carga aplicada o esfuerzo realizado,  $h$  representa el desplazamiento de la punta con respecto al plano de contacto inicial con la superficie del material,  $W_d$  el trabajo plástico y  $W_e$  el trabajo elástico.

De este valor puede obtenerse el módulo relativo. La relación analítica entre profundidad y carga propuesta por Oliver y Pharr es la ley de potencias:

$$P(h) = a(h - h_f)^m \quad [6]$$

siendo  $P$  la carga aplicada,  $h$  la profundidad instantánea,  $h_f$  la profundidad residual y  $a$  y  $m$  los dos parámetros ajustables.

Para la obtención del valor de la dureza, el modelo parte de la definición de Meyer de la dureza:

$$H = \frac{C \text{ arg } aMax\_aplicada}{\text{Área\_residual}} \quad [7]$$

considerando la carga aplicada como la carga máxima, y asocia el *área residual* con el área que genera el indentador a una profundidad igual a la *profundidad de contacto*. La profundidad de contacto  $h_c$  para un indentador ideal se obtiene de la intersección de la tangente de la curva de descarga en el punto de máxima profundidad con el eje de abscisas (Figura 5). Para calcular el área de la indentación la expresión propuesta para una punta Berkovich es:

$$A_c = 24.5h_c^2 \quad [8]$$

Por tanto la dureza se obtiene para el caso de un indentador Berkovich mediante la siguiente expresión:

$$H = \frac{P_{max}}{24.5h_c^2} \quad [9]$$

### 3.3.- Ensayos de fluencia

El otro tipo de ensayos realizados con estas series de aerogeles mediante nanoindentación son los ensayos de fluencia. Consisten en aplicar una carga constante a la muestra y medir la profundidad  $h$  en función del tiempo. Al aplicar la carga se produce una deformación instantánea. En términos generales, la curva de fluencia presenta tres regiones distintas (Figura 6). La fluencia primaria o transitoria ocurre en primer lugar, y se caracteriza por una velocidad de fluencia decreciente. Esto sugiere que el material

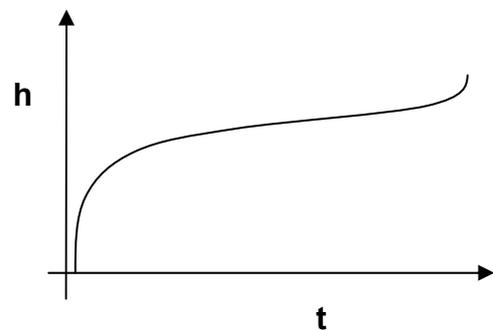


Figura 6. Diagrama de la curva de profundidad en función del tiempo de un ensayo de fluencia.

está experimentando un aumento en su resistencia a la fluencia. Posteriormente se alcanza un régimen estacionario, la fluencia secundaria, cuya velocidad es constante. Finalmente, aparece a tiempos muy grandes una fluencia acelerada (fluencia terciaria) que conduce a la rotura por fluencia.

Los ensayos de fluencia nos dan información acerca de los procesos de flujos viscosos y de la reestructuración del material bajo presión. Para abordar esta parte del trabajo se estudia la capacitancia de fluencia  $J(t)$ , más conocida por sus nombres en inglés *Flow Compliance* o *Creep Compliance*.<sup>44</sup> Su valor viene determinado por la siguiente expresión:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad [10]$$

donde  $\varepsilon(t)$  es la deformación debida a la aplicación de la tensión  $\sigma_0$  en el instante  $t = 0$ , mantenida constante. Esta magnitud corresponde al inverso de la rigidez, y nos indica la facilidad que presenta el material a ser deformado. En nanoindentación, la deformación relativa no puede utilizarse por lo que la expresión alternativa utilizada es:<sup>22,25</sup>

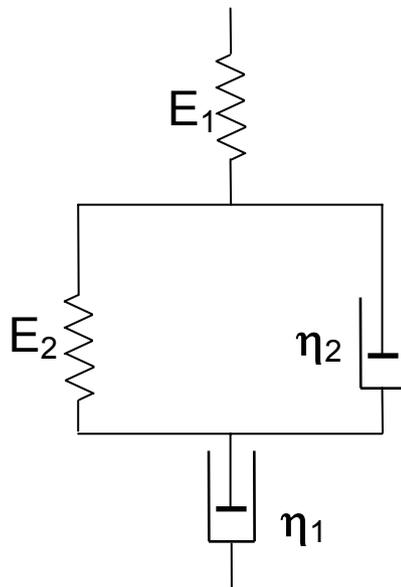
$$J(t) = \frac{A(t) \operatorname{tg} \theta}{P_0} \quad [11]$$

En esta expresión se consideran el área de la indentación en función del tiempo  $A(t)$ , y la carga aplicada  $P_0$ . La forma del indentador se aproxima a un cono de semiángulo  $\theta = 70.32^\circ$ .

Para tratar de explicar el comportamiento reológico de las muestras desde un punto de vista teórico, una vez se hayan obtenido sus  $J(t)$  se pueden aplicar los modelos reológicos existentes en la literatura.<sup>39</sup> Sin embargo, los modelos sencillos mencionados no son suficientes para reproducir cuantitativamente el comportamiento viscoelástico del material real. Para describir con mayor fidelidad las variaciones de  $J(t)$  se recurre a modelos más complejos formados al combinar varios modelos de Kelvin y de Maxwell. Un ejemplo de ello es el Sólido Linear Estándar,<sup>45</sup> conocido por sus siglas en inglés SLS (*Standard Linear Solid*) un modelo viscoelástico consistente en un modelo de Kelvin-Voight en serie con un modelo de Hooke o, alternativamente, un modelo de Maxwell en paralelo con un modelo de Hooke. Otra combinación posible es el modelo de Burger,<sup>46,47</sup> cuya expresión para la deformación en función del tiempo queda como sigue:

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left[ 1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \right] + \frac{t}{\eta_1} \quad [12]$$

El modelo describe el proceso como una deformación elástica instantánea (primer sumando), seguido de una deformación elástica retardada (segundo término), y al final el proceso que gobierna la respuesta del material es el flujo viscoso newtoniano (tercer término). La expresión relaciona la deformación relativa en función del tiempo con los parámetros mecánicos de los elementos del sistema. El diagrama de este modelo puede verse en la Figura 7.



**Figura 7.** Esquema del modelo de Burger, una asociación en serie del modelo de Maxwell ( $E_1, \eta_1$ ) y el de Kelvin-Voigt ( $E_2, \eta_2$ ).

Si comparamos el modelo de Burger con la respuesta general de fluencia de un material (Figura 6), podemos establecer que el muelle en serie  $E_1$  es el responsable de la deformación instantánea. A continuación, actúa el elemento de Kelvin-Voigt,  $E_2$  y  $\eta_2$  en paralelo, gobernando el régimen de fluencia primaria o transitoria. Finalmente, el régimen de respuesta lineal correspondiente a la fluencia secundaria viene gobernado por el pistón  $\eta_1$  del elemento de Maxwell.

### 3.4.- Experimental

En nuestro caso hemos trabajado con el dispositivo de nanoindentación de Micro Materials Ltd modelo *Nanotest*. La punta utilizada es una pirámide de diamante, tipo Berkovich,<sup>48</sup> cuya base es un triángulo isósceles y el radio de la punta ronda los 100 nm. Valores típicos de nuestros ensayos son 1 mN de carga máxima y 2000 nm de profundidad máxima, mientras que el estado estacionario de fluencia se alcanza por lo general en menos de una hora. Para su análisis, las muestras se cortan en pequeños discos de menos de 5 mm de altura, y de diámetro 8 mm, lo que nos permite disponer de una superficie donde realizar miles de indentaciones. Las caras de estos discos se pulen a nivel óptico para evitar en la medida de lo posible rugosidades o gránulos adheridos que pudieran falsear los datos, y para asegurar el paralelismo necesario para que la indentación se produzca perpendicularmente a la superficie.

Un aspecto a cuidar a la hora de trabajar con nanoindentación es la influencia de diversos parámetros de la configuración del experimento que puedan afectar a los valores. Así, la velocidad de carga, es decir, el ritmo al que exigimos a la máquina que incremente la carga aplicada puede ser un parámetro que influya en los resultados. Por ello, es preciso realizar un estudio previo para comprobar esta posible influencia indeseada en nuestros ensayos.

## Referencias:

- <sup>1</sup> J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3<sup>rd</sup> Ed. Wiley, New York, 1980.
- <sup>2</sup> G. A. Nicolaon, S. J. Teichner. *Bulletin de la Société Chimie de France* 9, 3555 (1968)
- <sup>3</sup> T. Woignier, F. Despetis, A. Alaoui, P. Etienne, J. Phalippou. *J. Sol-Gel Sci. And Tech.* 19, 163-169 (2000)
- <sup>4</sup> K. E. Parmenter, F. Milstein. *J. Non-Cryst. Solids* 223, 179-189 (1998)
- <sup>5</sup> T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 404-408 (1988)
- <sup>6</sup> T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher. *J. Mat. Res.* 4(3) 688-692 (1989)
- <sup>7</sup> H. Ma, A. P. Roberts, J. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer. *J. Non-Cryst. Solids* 277, 127-141 (2000)
- <sup>8</sup> T. Woignier, J. Phalippou, R. Sempere, J. Pelous. *Journal de Physique* 49(2) 289-293 (1988)
- <sup>9</sup> T. Woignier, J. Reynes, A. Alaoui, I. Beurroies, J. Phalippou. *J Non-Cryst. Solids* 241, 45-52 (1998)
- <sup>10</sup> A. P. Roberts, E. J. Garboczi. *Acta Materialia* 49, 189-197 (2001)
- <sup>11</sup> R. Pirard, J. P. Pirard. *J. Non-Cryst. Solids* 212, 262-267 (1997)
- <sup>12</sup> A. Emmerling, J. Fricke. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 8, 781-788 (1997)
- <sup>13</sup> J. D. Mackenzie. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 26, 23-27 (2003)
- <sup>14</sup> R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Husley. *J. Non-Cryst. Solids* 145(1-3) 90-98 (1992)
- <sup>15</sup> R. W. Pekala, C.T. Alviso and J.D. LeMay. *J.Non-Cryst. Solids* 125, 67-75 (1990)
- <sup>16</sup> J. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwamoto. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 7, 151-161 (1996)
- <sup>17</sup> Y. Hu, J. D. Mackenzie. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271, 681-686 (1992)
- <sup>18</sup> N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A. M. Rawashdeh. *Nanolett.* 2(9) 957-960 (2002)
- <sup>19</sup> N. Leventis, A. Palczar, L. McCorkle, G. Zhang, C. Sotirou-Leventis. *J. Sol-Gel- Sci. and Tech.* 35, 99-105 (2005)
- <sup>20</sup> C. Marliere, T. Woignier, P. Dejudonné, J. Primera, M. Lamy, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 175-180 (2001)
- <sup>21</sup> M. Moner-Girona, E. Martínez, A. Roig, J. Esteve, E. Molins. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 244-250 (2001)
- <sup>22</sup> M. R. VanLandingham. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108, 249-265 (2003)
- <sup>23</sup> C. A. Shuh. *Materials Today* 9(5) 32-40 (2006)
- <sup>24</sup> F. Carrillo, S. Gupta, M. Balooch, S. J. Marshall, G. W. Marshall, L. Pruitt, C. M. Puttlitz. *J. Mater. Res* 20(10) 2820-2830 (2005)
- <sup>25</sup> M. R. VanLandingham, J. S. Villarubia, W. F. Guthrie, G. F. Meyers. *Macromolecular Symposia* 167, 15-43 (2001)
- <sup>26</sup> B. D. Beake, S. Chen, J. B. Hull, F. Gao. *J. Nanosci. Nanotech.* 2(1) 73-79 (2002)
- <sup>27</sup> R. Yokokawa, J. Paik, B. Dunn, N. Kitazawa, H. Kotera, C. Kim. *J. Micromech. Microeng.* 14, 681-686 (2004)
- <sup>28</sup> M. Moner-Girona, A. Roig, E. Molins, E. Martínez, J. Esteve. *Appl. Phys. Letters* 75(5) 653-655 (1999)
- <sup>29</sup> E. M. Lucas, M. S. Doescher, D. M. Ebenstein, K. J. Wahl, B. R. Rolison. *J. Non-Cryst. Solids* 350, 244-252 (2004)
- <sup>30</sup> M. Moner-Girona, E. Martínez, J. Esteve, A. Roig, R. Solanas, E. Molins. *Appl. Phys. A* 74, 119-122 (2002)
- <sup>31</sup> H. Ma, J. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 216-221 (2001)
- <sup>32</sup> H. Ma, J. Prévost, G. W. Scherer. *International Journal of Solids and Structures* 39, 4605-4614 (2002)
- <sup>33</sup> I. Szlufarska. *Materials Today* 9(5) 42-50 (2006)
- <sup>34</sup> G. Pätzold, A. Linke, T. Hapke, D. Heermann. *Z. Phys. B* 104(3) 513-521 (1997)
- <sup>35</sup> J. Li, K. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh. *Nature* 418, 307-310 (2002)
- <sup>36</sup> American Society for Testing and Materials, www.astm.org. Última visita: 2/feb/2007
- <sup>37</sup> William F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. McGraw-Hill, Madrid, 2006
- <sup>38</sup> Dr. Xavier Gil Mur, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universitat Politècnica de Catalunya, en el IX Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas. Fuenteheridos, Huelva, 22-25 Julio 2004.
- <sup>39</sup> J. Zarzycki, *Glasses and Vitreous State*. Cambridge University Press, 1991.
- <sup>40</sup> W. D. Callister Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverté, Barcelona, 1996.
- <sup>41</sup> H.Luo, H. Lu, N. Leventis. *Mech. Time-Dep Materials* 10(2) 83-111 (2006)
- <sup>42</sup> A. Katti, N. Shimpi, S. Roy, H. Lu, E. F. Fabrizio, A. Dass, L. A. Capadona, N. Leventis. *Chem. Mater.* 18, 285-296 (2006)
- <sup>43</sup> W. C. Oliver, G. M. Pharr. *J. Mater. Res.* 7(6) 1564-1583 (1992)
- <sup>44</sup> H. Lu, B. Wang, J. Ma, G. Huang, H. Viswanathan. *Mechanics of the Time-Dependent Materials* 7, 189-207 (2003)
- <sup>45</sup> I. Katime. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 3(1) 48-70 (2002)
- <sup>46</sup> S. B. Adalja, J. U. Otaigbe. *Polymer Composites* 23(2) 171-181 (2002)
- <sup>47</sup> B. Moginger. *Rheologica Acta* 32(4) 370-379 (1993)
- <sup>48</sup> P. L. Larsson, A. E. Giannakopoulos, E. Söderlund, D. J. Rowcliffe, R. Vestergaard. *Int. J. Solids Structures* 33(2) 221-248 (1996)

## CAPÍTULO 3

# Estructura

Para completar la descripción microscópica de los aerogeles híbridos se realizaron estudios estructurales utilizando la técnica de *scattering* de radiación a bajo ángulo o *SAS* (*Small Angle Scattering*). Desde un punto de vista microestructural, estos materiales se pueden describir como agregados de partículas nanométricas, por lo que esta técnica es la más apropiada al cubrir precisamente esa escala de tamaños. Hemos trabajado con *scattering* de neutrones a bajo ángulo, más conocido por sus siglas en inglés, *SANS* (*Small Angle Neutron Scattering*), y también hemos utilizado Rayos-X de radiación de sincrotrón a bajo ángulo, o *SAXS* (*Small Angle X-ray Scattering*). Si bien el *scattering* de los neutrones es producido por los núcleos atómicos y el de Rayos-X por los electrones, los análisis de sendas curvas de intensidad son similares.

En nuestro caso, hemos aplicado la técnica de *SANS* a una serie de aerogeles híbridos donde hemos estudiado la influencia de la incorporación de las cadenas orgánicas en la estructura. Igualmente, con ayuda de un dispositivo de compresión uniaxial diseñado expresamente por nuestro grupo de investigación, hemos podido estudiar las curvas de intensidad de *SANS* de nuestras muestras en estados deformados. El análisis de las curvas<sup>1</sup> se ha realizado principalmente mediante la aplicación de los modelos de Guinier, de Porod, y modelos aplicables a las estructuras de los polímeros orgánicos, tanto en estados relajados como bajo tensión uniaxial. Precisamente, un último elemento de estudio ha sido el de la respuesta de la estructura a una carga aplicada (o una deformación), que provoca una

anisotropía en los patrones de scattering al ser diferentes las respuestas del material según la dirección paralela a la carga y la perpendicular a la misma.

### 1.- ESTUDIOS ESTRUCTURALES SOBRE AEROGELLES.

Los estudios estructurales sobre aerogel utilizando estas técnicas de SANS y SAXS se centran en aspectos como tamaños típicos o disposiciones espaciales de los elementos que forman la estructura. En esta línea comenzaron los trabajos de Lours, Zarzycki y Craievich a finales de los años 80, estudiando tamaños típicos de partículas o la densidad aparente de aerogel parcialmente sinterizados.<sup>2,3</sup> La geometría fractal comenzó a ser objeto de discusión, tanto obtenida vía SAXS como por SANS<sup>4</sup> ya que la dimensión fractal se deduce directamente de la representación en log-log de la intensidad de scattering. Desde entonces y continuando hasta nuestros días, se ha venido estudiando la influencia de las distintas rutas posibles para la síntesis de los aerogel, así como posibles modelos estructurales que explicaran la presencia de varios tamaños de agregados.<sup>5,6,7</sup> Se han estudiado distintos parámetros del proceso como por ejemplo el precursor utilizado, para lo que se estudiaron aerogel sintetizados por precursores distintos a los habituales TMOS o TEOS, como el polietoxidisiloxano,<sup>8</sup> trietoxisilano o trimetoxisilano,<sup>9</sup> o también las condiciones de secado, estudiando aerogel secados en condiciones supercríticas de dióxido de carbono,<sup>10</sup> así como el efecto del pH en la disposición espacial de los agregados.<sup>11</sup> Además, también se han realizado comparaciones sistemáticas entre xerogel y aerogel encontrándose elementos para la descripción del encogimiento sufrido por los xerogel durante el secado al aire<sup>12</sup> a presión y temperatura ambiente.

La comparación entre los distintos tipos de aerogel obtenidos tras modificar las condiciones de síntesis ha sido otro de los campos que ha recogido los esfuerzos de diversos grupos de investigación. Así, por ejemplo, se discutió la validez del régimen de agregación RLCA<sup>13</sup> (*Reaction Limited Cluster-Cluster Aggregation*) para explicar la estructura de los geles poliméricos, o el efecto de la polidispersidad en los de origen coloidal.<sup>14</sup> Uno de los parámetros extraídos al analizar las curvas de SAS es la superficie específica. Frecuentemente se obtienen valores de superficie específica por SAXS o SANS mayores que los obtenidos por el análisis BET de los datos de fisisorción de nitrógeno. Esto no es sólo debido a la mayor resolución del *scattering* de bajo ángulo, sino también porque esta sonda accede a todo el

volumen de la muestra. Así resulta que, en ciertos sistemas, existen poros que, por ser muy pequeños o cerrados, sólo el SAS es capaz de detectar.<sup>15</sup>

A comienzos de los años 90, la investigación se adentró en los aerogeles que habían sido obtenidos con aplicación de ultrasonidos o *sonogeles*, estudiándose la influencia de la *sonicación* en la microestructura de los aerogeles,<sup>16</sup> así como de sus posibles mecanismos de sinterización.<sup>17</sup> Al mismo tiempo, Pekala y Schaefer inauguran los estudios de SAXS en aerogeles orgánicos sintetizados partiendo de resorcinol y formaldehído.<sup>18,19</sup> Continuaron los estudios de geles híbridos orgánico/inorgánicos con trabajos centrados en xerogeles,<sup>20</sup> en los que se incorporaron a la estructura de sílice inorgánica unas cadenas orgánicas de polidimetilsiloxano (PDMS). También se ha estudiado la incorporación de otras fases incrustadas en la matriz porosa de sílice del aerogel, como por ejemplo el biopolímero chitosan<sup>21</sup> o sílice coloidal comercial.<sup>22</sup> Este último trabajo fue abordado con una ampliación del rango de la técnica de SAXS hacia ángulos de *scattering* más bajos, o USAXS (*Ultra Small Angle X-ray Scattering*), que permite resolver elementos estructurales de tamaños cercanos a la micra.<sup>23</sup> En concreto, Marlière revela la existencia de tres tamaños típicos en los aerogeles con sílice coloidal incorporada, así como en aerogeles parcialmente sinterizados.<sup>24</sup>

Otro de los aspectos abordados a través de los estudios de SAS es el de la relación de la estructura con las propiedades mecánicas. Como comentamos en el capítulo anterior, existen diversas líneas de investigación que relacionan los exponentes de las leyes de escala de las propiedades mecánicas con la dimensión fractal de las estructuras. En concreto, el exponente de la ley de escala del módulo de Young con la densidad se ha estudiado a través de la dimensión fractal obtenida experimentalmente a partir de los resultados de SAXS.<sup>25</sup> Igualmente, esta técnica también ha sido utilizada para el estudio de la respuesta mecánica de materiales poliméricos, analizando la respuesta de las cadenas orgánicas (poliuretanos) ante un esfuerzo mecánico realizado *in situ*.<sup>26</sup>

Un apartado especial merece la simulación por ordenador de experimentos de SAS, que parten de las premisas de que los distintos tipos de aerogeles pueden ser descritos estructuralmente mediante los protocolos de agregación RLCA, DLCA (*Difussion Limited Cluster-Cluster Aggregation*), o CLCA (*Chemically Limited Cluster-Cluster Aggregation*). Se han generado diversos sistemas en el ordenador mediante dichos protocolos y a través del cálculo numérico se han podido obtener las correspondientes curvas de intensidad de *scattering*. Destacan en esta línea aplicada a los aerogeles los trabajos de A. Hasmy, quien comenzó estudiando los regímenes DLCA y CLCA.<sup>27</sup> Además ha propuesto un ajuste

numérico para el cálculo del factor de estructura,<sup>28</sup> y ha contrastado los resultados simulados con resultados experimentales.<sup>29</sup>

## 2.- TEORÍA GENERAL.

A continuación reseñamos brevemente las técnicas utilizadas para el análisis de los experimentos de scattering a bajo ángulo. Un análisis profundo puede encontrarse en la literatura referida.<sup>1,30,31</sup>

La descripción general de los fenómenos de difracción debidos al scattering de radiación parte de considerar las ondas incidente y difractada como ondas planas. En nuestro caso son consideraciones totalmente válidas ya que el haz incidente se colima para conseguir un frente de ondas planas y la distancia detector-muestra es muchísimo mayor que las distancias entre los centros dispersores, lo que permite aproximar la onda difractada también a una onda plana. Si caracterizamos la onda incidente por su vector de onda  $k_0$  y la onda difractada por el vector de onda  $k$ , tal y como se indica en la figura 1, se define el *vector de scattering*  $q$ , como la diferencia entre ambos vectores de onda, incidente y difractado  $q = k - k_0$ . Dado que estamos trabajando con difracción coherente, el módulo de ambos vectores de onda es el mismo,  $|k_0| = |k|$ , con lo que el módulo del vector de scattering  $q$  se puede expresar como  $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ .

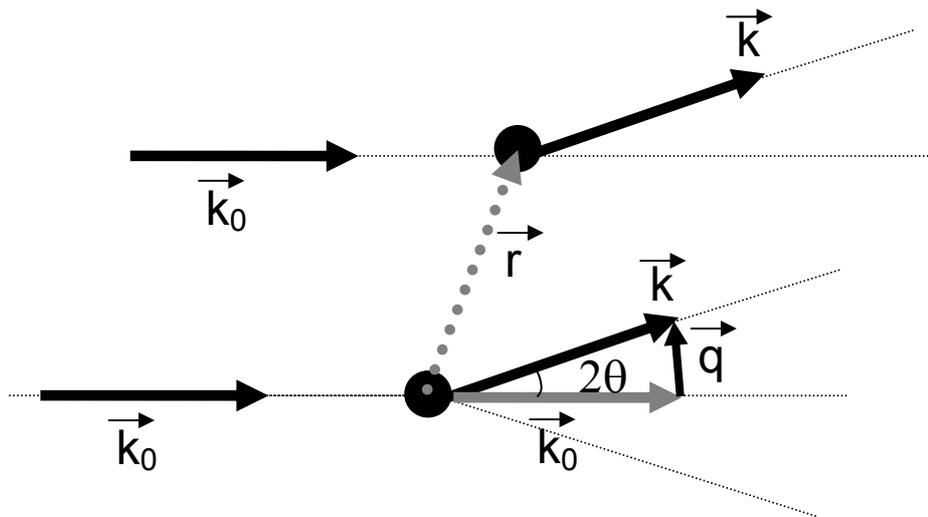


Figura 1. Esquema general de la difracción.

La amplitud de una onda plana difractada por un punto puede expresarse según la siguiente expresión:

$$A(\vec{q}) = A_0 e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad [1]$$

Pero si estamos trabajando con un volumen finito  $V$  en el que se encuentran los centros dispersores de manera que la densidad pueda expresarse mediante una función espacial  $\rho(r)$ , la amplitud difractada se puede expresar como sigue:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3 r \quad [2]$$

La intensidad dispersada se puede calcular promediando a todo el volumen el cuadrado de la amplitud  $I(q) = \langle |A(q)|^2 \rangle$ .

a) *Longitud de scattering*

Hay que recordar que si trabajamos con neutrones, estos son sensibles a los núcleos de los átomos de la muestra, luego la función  $\rho(r)$  describirá la distribución de los núcleos presentes en la muestra y tendrá en cuenta la capacidad de cada especie nuclear en esparcir los neutrones que llegan. Para caracterizar la capacidad de esparcimiento que tiene cada especie nuclear se le asigna una *longitud de scattering*,  $b$ . Esta longitud es tal que la sección eficaz por un núcleo dado es igual a  $4\pi b^2$ . Teniendo esto en cuenta, se define  $\rho(r)$  como la función *densidad de longitud de scattering*. La densidad de longitud de scattering de neutrones de una muestra se puede calcular según la siguiente expresión:

$$\rho_b = \rho N_A \frac{\sum b_i x_i}{M} \quad [3]$$

donde  $\rho$  es la densidad del material,  $N_A$  el número de Avogadro,  $M$  el peso mol y los parámetros  $b_i$  y  $x_i$  son la longitud de scattering del núcleo  $i$  y su índice estequiométrico respectivamente. Si trabajamos con Rayos-X, la radiación es sensible a los electrones de la muestra, por lo que la función  $\rho(r)$  describirá la densidad electrónica del material.

Para un medio espacialmente homogéneo, podemos sustraer la cantidad de densidad promedio  $\rho_0$ , de manera que la amplitud queda expresada en términos de las fluctuaciones  $\Delta\rho(r)$  de la densidad de longitud de scattering.<sup>32</sup> Y en última instancia, como la intensidad depende de la amplitud al cuadrado, para calcularla trabajaremos con el cuadrado de estas fluctuaciones. Por ello, el término *contraste* se define como  $(\Delta\rho)^2$ .

## b) Esferas de densidad constante

Para una esfera aislada de radio  $R$ , volumen  $v$  y densidad constante,<sup>33</sup> la densidad se puede expresar como una función escalón, con lo que el volumen de integración en la ecuación [2] se reduce al volumen de la esfera en cuestión. De este modo se obtiene la amplitud de la onda dispersada, y elevándola al cuadrado obtenemos la intensidad correspondiente (Rayleigh):

$$I_1(q) = 9v^2 (\Delta\rho)^2 \left( \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \right)^2 \quad [4]$$

## c) Sistemas heterogéneos

A veces es interesante generalizar la descripción de los sistemas como un medio en el que la densidad no es constante. Para calcular la intensidad difractada partimos de elevar al cuadrado la ecuación [2] promediando en todo el volumen de integración, con lo que obtenemos la siguiente expresión:

$$I(q) = \int \int e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 = \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \left( \int \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}'+\vec{r}) d^3 r' \right) d^3 r \quad [5]$$

El primer paso para resolver este problema es obtener la función que aparece entre paréntesis en el integrando, es decir, la función de correlación. Una vez conocida ésta, la intensidad  $I(q)$  se puede expresar como la transformada de Fourier de esta función de correlación.

Para entender el significado de esta función, hay que tener en cuenta que la función de autocorrelación es el producto promediado de estas fluctuaciones de longitud de scattering entre puntos a una distancia  $r$ , y se define como:

$$\gamma(\vec{r}) \equiv \int \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}'+\vec{r}) d^3 r' \quad [6]$$

Desde un punto de vista geométrico, el valor de esta función es proporcional al valor del volumen que comparten dos partículas idénticas cuyos centros se encuentran a una distancia  $r$ , por lo que  $\gamma(0)$  es máximo y existe un valor  $L$  a partir del cual la función  $\gamma(r)$  se desvanece. A partir de esta función se pueden calcular por ejemplo la *longitud de correlación*  $l_c$  como la anchura media de la función de correlación, o el volumen de correlación  $v_c$ .

Con todo esto, la intensidad dispersada puede expresarse como la transformada de Fourier de esta función de correlación:

$$I(q) = \frac{1}{V} \int \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad [7]$$

donde el promedio angular de la exponencial  $\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\Omega} = \sin(qr)/qr$ , tal y como expresó Debye.

*d) Sistemas particulados*

Consideremos ahora un sistema de  $N$  centros dispersores dispuestos en el espacio de manera que sus posiciones tengan alguna relación entre sí, es decir, que el sistema presente *estructura*. La intensidad dispersada dependerá por un lado, de la forma de los centros dispersores (como por ejemplo hemos calculado anteriormente para partículas esféricas) y por otro lado de la estructura que formen estos centros. Dicho de otra manera, la intensidad se puede expresar como producto de dos factores, factor de estructura  $S(q)$  y factor de forma  $P(q)$ .

$$I(q) = \frac{N}{V} P(q) S(q) \quad [8]$$

siendo  $N/V$  la densidad de centros dispersores.

Por lo tanto, la información de la estructura puede recogerse de manera estadística mediante la función de distribución de pares  $g(r)$ . Esta función nos informa de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia entre  $r$  y  $r+dr$  de otra dada.<sup>34</sup> Se tiene que:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad [9]$$

donde la fracción de ocupación del sistema  $N/V$  está relacionada con la porosidad. Es decir, el factor de estructura  $S(q)$  se puede calcular como la transformada de Fourier de la función de correlación de pares  $g(r)$  y viceversa.

*e) Sistemas de dos fases*

El scattering de radiación a bajo ángulo no está limitado a la existencia de partículas bien definidas. Simplemente es necesario que tengamos heterogeneidades de tamaños

coloidales, es decir, entre 1 y 100 nm. En nuestro caso, los aerogeles híbridos pueden describirse como un medio bifásico: la matriz sólida y el espacio poroso. En general, estos sistemas se caracterizan por la fracción de ocupación de cada fase  $c_1$  y  $c_2$  con  $c_1+c_2=1$ , y por la densidad de longitud de scattering de cada medio  $\rho_1$  y  $\rho_2$  y su diferencia  $\Delta\rho = \rho_1+\rho_2$ . Además se puede definir la función fluctuación  $\eta(x) \equiv \rho(r) - \langle \rho \rangle$ , siendo  $\langle \rho \rangle = c_1\rho_1+c_2\rho_2$ . Con esto, la función de correlación se define como

$$\gamma(r) = \langle \eta(r')\eta(r'+r) \rangle \quad [10]$$

Se comprueba entonces que el valor de la función de correlación en  $r=0$  queda  $\gamma(r=0) = c_1c_2(\Delta\rho)^2$ . Luego, una vez conocida esta función de autocorrelación que podemos volver a la ecuación [7] para obtener la expresión de la intensidad dispersada.

### 3.- ANÁLISIS DE LAS CURVAS.

El análisis de las curvas de scattering a bajo ángulo se realiza según la aplicación de diversas leyes y modelos. Para su interpretación (Figura 2) comenzaremos por el límite de  $q \rightarrow 0$  donde aplicamos la Ley de Guinier para ir analizando la curva en función de  $q$  creciente hasta llegar al límite de  $q \rightarrow \infty$ . En este recorrido se discutirá sobre la caída de la intensidad en la zona fractal así como la aplicación de la Ley de Porod. Igualmente, estos resultados pueden relacionarse con la existencia de varios tamaños típicos en la estructura, tal y como se muestra en el esquema de la figura.

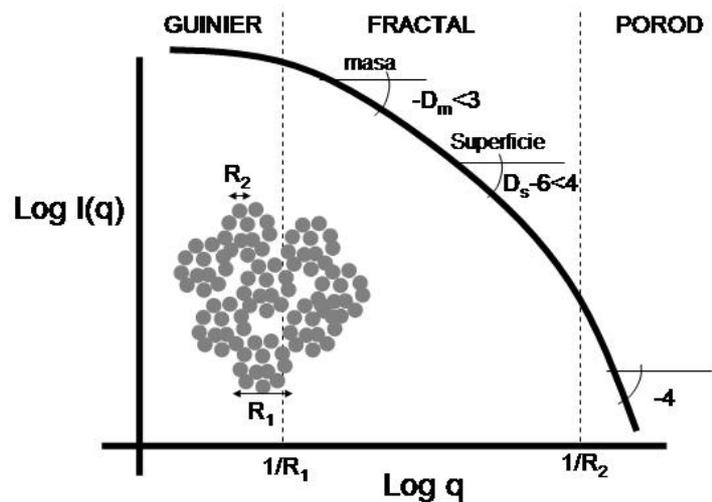


Figura 2. Esquema de las diversas regiones de una curva de intensidad de SAXS/SANS

### 3.1.- Ley de Guinier.

Para comenzar el análisis en la parte de bajo  $q$ , podemos considerar la aproximación de ángulos pequeños en los que se verifica la condición  $qR \ll 1$ . Para centros dispersores con un centro de simetría, la amplitud de scattering sólo tiene componente real, por lo que en estas condiciones la exponencial de la ecuación [2] admite un desarrollo en serie del término *coseno*. Elevando al cuadrado esta amplitud aproximada se obtiene la intensidad de scattering  $I(q)$ , dada por la expresión de Guinier:<sup>35</sup>

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_G^2}{3}} \quad [11]$$

Tomando logaritmos se tiene una representación de Guinier (*Guinier plot*):

$$\ln(I(q)) = \ln(I(0)) - \frac{R_G^2}{3} q^2 \quad [12]$$

La presencia de una zona lineal bien definida en el límite de bajo  $q$  nos informa de la existencia de centros dispersores con tamaños bien definidos. Por contra, la ausencia de esta zona lineal informa de la polidispersidad en tamaños de los centros dispersores. Del ajuste de la zona lineal de esta representación se pueden obtener los parámetros  $I(0)$  y  $R_G$ .  $I(0)$  recoge la contribución de las ondas secundarias dispersadas a ángulo nulo donde todas están en fase. Por ello, este parámetro depende exclusivamente del contraste, sin influencia de la forma o el tamaño de los centros dispersores.

El segundo parámetro  $R_G$  es el radio de giro o radio de Guinier, relacionado con el tamaño y forma de las partículas dispersoras. El radio de giro está definido geoméricamente como

$$R_G^2 = \frac{1}{M} \int r^2 \rho(r) d\vec{r} \quad [13]$$

donde  $M$  es la masa de la partícula, y  $\rho$  la densidad de la partícula. En el caso de una esfera de radio  $R$ , se cumple la condición  $R = (5/3)^{1/2} R_G$ , y en general, el radio de giro se puede expresar como  $R_G = (I/M)^{1/2}$ , siendo  $I$  el momento de inercia.

### 3.2.- Invariante de Porod.

Si consideramos la ecuación [7] podemos ver que  $I(q)$  y  $\gamma(r)$  forman un par de Fourier, es decir, que también se puede expresar la función de autocorrelación como la transformada inversa de  $I(q)$ . En ese caso, podemos comprobar que el caso de  $\gamma(r=0)$  nos conduce a la siguiente ecuación:

$$2\pi^2 c_1 c_2 (\Delta\rho)^2 = \int I(q) q^2 dq = Q_0 \quad [14]$$

Por ello estos parámetros se pueden escribir en función de la porosidad. Este parámetro  $Q_0$  que no depende de la forma ni del tamaño de las partículas se denomina *invariante de Porod*.

Si combinamos este parámetro con la intensidad a ángulo nulo podemos deducir la siguiente expresión para el volumen de correlación del sistema:

$$v_c = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q_0} \quad [15]$$

Otro parámetro geométrico que puede deducirse del estudio de la curva de scattering es la anchura media de la función de autocorrelación o *longitud de correlación*  $l_c$ . Sirva de ejemplo que si trabajamos con partículas esféricas de radio  $R$ , se puede calcular que  $l_c \approx 0.75R$ . Para obtener esta longitud de correlación es útil calcular el parámetro  $Q_1$ , que se define como:

$$Q_1 = \int qI(q) dq \quad [16]$$

que es proporcional a  $l_c$ . Para eliminar las constantes de proporcionalidad (contraste, fracciones de ocupación...) podemos dividir por el invariante de Porod, obteniendo la siguiente expresión:

$$l_c = \pi \frac{Q_1}{Q_0} \quad [17]$$

### 3.3.- Ley de potencias.

Continuar el análisis aumentando  $q$  supone fijarnos en estos centros dispersores con más detalle. En este caso podemos observar cómo la materia que forma el centro dispersor rellena el volumen.

Si analizamos la caída de la intensidad según aumentamos el valor de  $q$  observaremos que responde a una ley de potencias  $I \propto q^{-m}$ . Es aquí donde entra en juego el análisis de la geometría fractal. Se dice que estamos ante objetos fractales cuando esta zona de caída lineal en la representación log-log de  $I(q)$  frente a  $q$  alcanza más de un orden de magnitud<sup>4</sup> (Figura 2). Un valor de  $m$  entre 1 y 3 correspondería a un objeto *fractal de masa*, de dimensión fractal  $D_m=m$ , cuyos repliegues internos e intrincamientos crecen según aumenta  $m$ . Mientras que si  $m$  se encuentra entre 3 y 4 corresponde a un objeto *fractal de superficie*, con una dimensión fractal  $D_s=6-m$ . La materia que forma una esfera densa y homogénea llena el espacio con una relación exponencial con su tamaño como  $r^3$ . Por ello, objetos fractales de masa de dimensión 3 corresponderán a objetos homogéneamente densos que rellenan todo el espacio, mientras que según vayamos descendiendo esta dimensión, nos acercaremos a objetos ramificados y enmarañados. Por el contrario, si cruzamos la transición entre fractal de masa a fractal de superficie y la pendiente es ligeramente superior a 3, estamos ante un objeto cuya superficie exterior es sumamente rugosa y retorcida sobre sí misma. Esta rugosidad irá descendiendo si la dimensión fractal se va acercando a 2, valor con el que una superficie lisa aumenta con su tamaño, ya que en objetos de superficies lisas la superficie crece con el tamaño como  $R^2$ . Este límite se alcanza al llegar a una pendiente  $m=4$ , que corresponde con la zona de Porod.

### 3.4.- Ley de Porod.

Si continuamos nuestro análisis de la curva para valores altos de  $q$ , nos estamos fijando ya en detalle la superficie externa de los centros dispersores, más que en su forma. En este caso, es válido considerar los primeros términos del desarrollo en serie de potencias de la función de autocorrelación  $\gamma(r)$  en la escala de tamaños  $r \ll R$ , siendo  $R$  el tamaño de los centros dispersores. Esto nos conduce a la Ley de Porod:<sup>36</sup>

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_v q^{-4} \quad [18]$$

La constante de proporcionalidad entre  $I$  y  $q^{-4}$ , se conoce como constante de Porod  $K_p$ . La constante de Porod puede ser obtenida de una representación de  $I(q)q^4$  frente a  $q^4$ ,

denominada *representación de Porod* (*Porod plot*), en la que se alcanza una línea recta horizontal para  $q \rightarrow \infty$ . Para eliminar la influencia del contraste, o para no tener que trabajar con la intensidad en unidades absolutas se puede simplificar el cálculo dividiendo la expresión por el invariante de Porod, con lo que obtenemos:

$$S_V = c_1 c_2 \pi \frac{K_p}{Q_0} \quad [19]$$

A partir de este estudio puede obtenerse el valor de la superficie específica de la interfaz entre la estructura y el aire, dividiendo la relación  $S_V$  por la densidad aparente.<sup>37</sup> En general, esta ley se considera válida para sistemas bifásicos formados por elementos dispersores tridimensionales con una distribución de tamaños estrecha, superficies suaves y bien definidas, y con densidades constantes en ambas fases. Alejamientos del comportamiento de Porod indicarían fluctuaciones del contraste en la interfaz entre las fases del material.

### 3.5.- Ley de Debye.

Uno de los comportamientos que suponen un alejamiento del comportamiento tipo Porod  $I \propto q^{-4}$  viene definido por la ley de Debye.<sup>38</sup> Esta ley considera una función de autocorrelación de tipo exponencial, que ha sido observada en sílice porosa anteriormente.<sup>39</sup> La función propuesta es:

$$\gamma(r) = \gamma(0) e^{\frac{-r}{a}} \quad [20]$$

lo que nos lleva a una curva de intensidad que responde a la siguiente ecuación:

$$I(q) = 8c_1 c_2 \pi (\Delta\rho)^2 \frac{a^3}{(1 + a^2 q^2)^2} \quad [21]$$

El parámetro  $a$  representa la *longitud de correlación de Debye*, tamaño característico de del sistema en la escala de observación  $qa \gg 1$ . Este parámetro se puede obtener mediante la representación de Debye (*Debye plot*), que presenta  $I(q)^{-1/2}$  frente a  $q^2$ . Del ajuste lineal se puede obtener la longitud de correlación como  $a = (\text{pendiente/ordenada en el origen})^{1/2}$ . La ley de Debye reproduce la ley de Porod en el límite  $q \rightarrow \infty$ .

### 3.6.- Otros modelos.

Para el caso en el que existan diversos tamaños en la estructura, se ha propuesto utilizar una suma de distintos términos tipo Debye-Bueche, obteniendo la intensidad como una suma de términos que consideren las contribuciones de los distintos elementos:

$$I(q) = \frac{A}{(1 + a^2 q^2)^2} + \frac{B}{(1 + b^2 q^2)^2} \quad [22]$$

Otra situación que se puede considerar es la planteada por Debye, Anderson y Brumberger,<sup>40</sup> quienes describen la función de autocorrelación también con dos distancias, cada una con un peso distinto:

$$\gamma(r) = f e^{-\frac{r}{a_1}} + (1 - f) e^{-\frac{r^2}{a_2^2}} \quad [23]$$

lo que nos lleva a la función de intensidad del modelo de Debye-Bueche:

$$I(q) = \frac{A_1}{(1 + a_1^2 q^2)^2} + A_2 e^{-\frac{q^2 a_2^2}{4}} \quad [24]$$

La aplicación de estos modelos es interesante cuando en la curva de intensidad se encuentran presentes varios hombros, indicando la existencia de varios tamaños típicos. Del ajuste de las curvas podemos extraer información sobre los tamaños de los centros dispersores de la estructura.

Por último, es interesante mencionar dos modelos ampliamente utilizados para el estudio de scattering en polímeros. Un primer caso parte de una descripción basada en la probabilidad de encontrar cierto tamaño de cadena polimérica en cualquier punto a una distancia  $R$  de otro punto dado, en el que disponemos de ovillos aleatorios poliméricos con una distribución de tamaños de los segmentos descrita por una distribución gaussiana (*gaussian random coil*). En este caso particular la función de intensidad viene descrita como sigue:<sup>41</sup>

$$I(q) \propto \frac{2(e^{-q^2 R^2} + q^2 R^2 - 1)}{q^4 R^4} \quad [25]$$

Un segundo modelo muy utilizado es el que considera polímeros en disolución. Para este análisis, en el caso concreto de sistemas isotrópicos, Onuki<sup>42</sup> propone la siguiente expresión:

$$I(q) = \frac{A}{1 + \xi^2 q^2} + \left( \frac{B}{1 + \xi^2 q^2} \right)^2 \quad [26]$$

donde el parámetro  $\xi$  nos indica el tamaño típico del sistema. Este formalismo plantea la posibilidad de que los parámetros de la expresión varíen en función de la deformación mecánica que se pueda imponer al polímero. En el caso de que se imponga una tensión o compresión uniaxial, la intensidad  $I(q)$  dependerá de la dirección con respecto a la dirección de la acción mecánica, dando lugar a los patrones de scattering tipo *mariposa*. Por ello, los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $\xi$  se tratan como funciones de este ángulo de orientación.

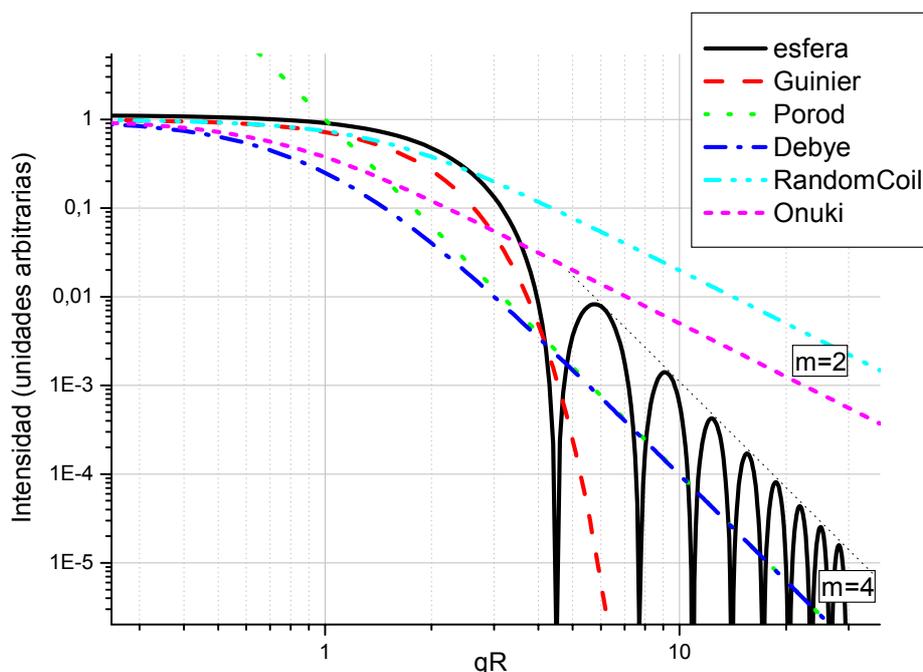


Figura 3. Comparativa de las curva de intensidad entre diversos modelos.

En la figura anterior se muestra una representación log-log de las distintas leyes de la intensidad frente al parámetro adimensional  $qR$ , vector de scattering por el tamaño de las partículas. Se puede observar cómo la caída inicial del modelo para una esfera geoméricamente perfecta (Ecuación [4]) se muestra muy similar al comportamiento de la Ley de Guinier (Ecuación [11]) mientras que cuando nos vamos a valores de  $qR$  altos, observamos la esfera en gran detalle, cuya superficie perfectamente lisa reproduce la ley de Porod (Ecuación [18]). Por otro lado es interesante resaltar la comparativa entre las leyes de

Debye (Ecuación [21]) y de Porod. Se observa cómo la discrepancia entre ellas se produce a bajo y medio  $qR$ , y que según aumentamos este parámetro ambas leyes se comportan igual. Por último, cabe resaltar cómo la ley del Random Coil (Ecuación [25]) comienza con un comportamiento similar a Guinier, pero reproduce a valores altos de  $qR$  una caída tipo ley de potencias con una pendiente de -2, del mismo modo que Onuki (Ecuación [26]) que con un comportamiento diferente a bajo  $q$ , termina adoptando la misma pendiente.

#### 4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

##### a) Cálculo del contraste

Los valores de la longitud de scattering se encuentran en la literatura tabulados para las distintas especies nucleares<sup>43</sup> y distintos materiales.<sup>44</sup> En nuestro caso, las fases presentes son la sílice, el polímero orgánico PDMS de monómero  $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2-$  y por último el aire que rellena los poros, de longitud de scattering despreciable. En el caso de trabajar con materiales híbridos como nuestros aerogeles, el contraste del material se obtiene a partir del cálculo de la longitud de scattering coherente de la estructura. Esta longitud equivalente se obtiene como la suma de las longitud de scattering coherente de las fases presentes, cada una pesada según su presencia relativa  $X_i$  en el peso del compuesto, es decir,  $b_{\text{compuesto}} = X_a b_a + X_b b_b$  con  $X_a = 1 - X_b$ . Para la sílice, la longitud de scattering se obtiene para el elemento  $\text{SiO}_2$ , mientras que para el polímero orgánico, la longitud de scattering se obtiene considerando la estructura del monómero. Una vez obtenida la longitud de scattering, con la ecuación [3] obtenemos la densidad de longitud de scattering conocida la densidad de la muestra y el peso mol del composite, que se promedia con el peso relativo de cada fase  $X_i$  siendo la masa molecular de la sílice  $M_{\text{SiO}_2} = 60.0835 \text{ g/mol}$  y la del monómero del PDMS  $M_{\text{PDMS}} = 74.1539 \text{ g/mol}$ .

Teniendo esto en cuenta, hemos calculado las densidades de longitud de scattering tanto de la sílice como del monómero del PDMS,<sup>45</sup> considerando sus densidades como  $2.2 \text{ g/cm}^3$  y  $0.97 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. A modo de ejemplo, la longitud de scattering coherente calculada para el esqueleto de sílice, para el PDMS y el contraste para la muestra PDMS20 se exponen a continuación.

$$b_i^{\text{coh}}(\text{Si}) = 4.1491 \text{ fm}$$

$$b_i^{\text{coh}}(\text{O}) = 5.803 \text{ fm}$$

$$b_i^{\text{coh}}(\text{C}) = 6.646 \text{ fm}$$

$$b_i^{\text{coh}}(\text{H}) = -3.739 \text{ fm}$$

Con lo que se tiene que, utilizando la ecuación [3] y conocida la densidad del material  $\rho=0.43 \text{ g/cm}^3$ , obtenemos lo siguiente:

$$(\Delta\rho_{PDMS20})^2 = \left( 0.57 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{0.8 \cdot (4.1491 + 2 \cdot 5.803) + 0.2 \cdot (4.1491 + 5.803 + 2 \cdot 6.646 - 6 \cdot 3.739)}{0.8 \cdot 60.085 + 0.2 \cdot 74.1539} \cdot 10^{-13} \right)^2$$

$$(\Delta\rho_{PDMS20})^2 = 0.486 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-4}$$

#### b) Configuración de los experimentos

Los experimentos de SANS han sido realizados en las instalaciones del *Berlin Neutron Scattering Center (BENSC)*, del Instituto Hahn-Meitner. Fueron posibles gracias a la ayuda del Dr. Uwe Keiderling, quien ejerció de contacto local en el puesto de trabajo V4. El análisis de las curvas fue realizado con el software correspondiente *BerSANS*,<sup>46</sup> expresamente diseñado para la extracción de las curvas de intensidad convenientemente procesadas. Con esta técnica se estudiaron las muestras híbridas, desde un contenido orgánico del 10% hasta el 50%.

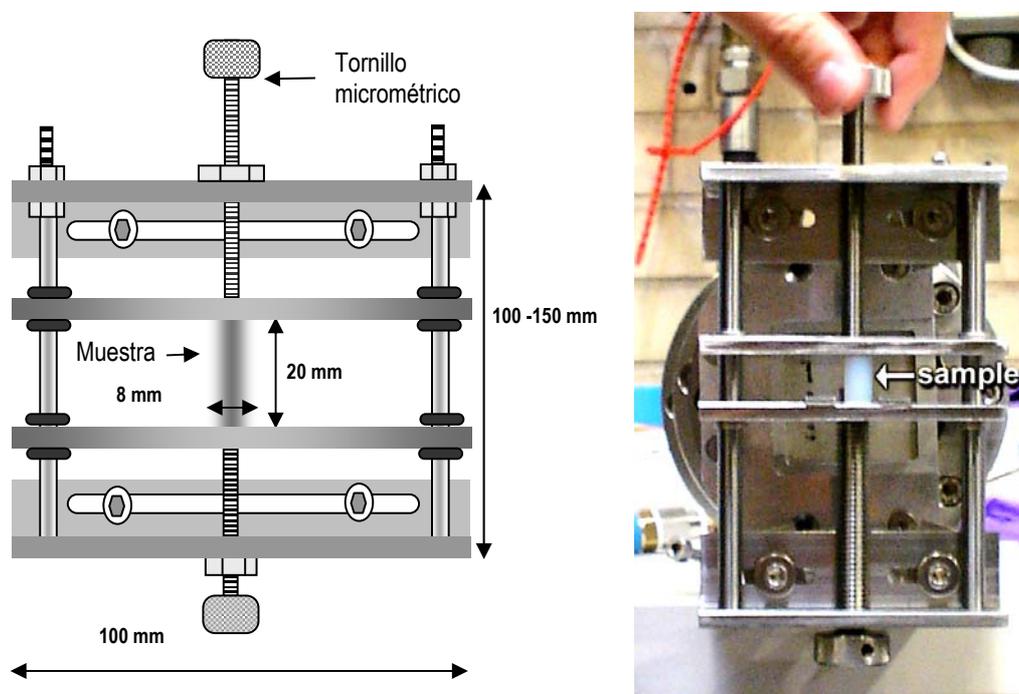
Para este análisis, se utilizaron los cilindros obtenidos de los moldes utilizados para su síntesis. Se utilizaron neutrones de una longitud de onda de 0.605 nm. El haz se centró sobre las muestras con una ventana de 6x8 mm. Considerando que el tamaño del *beamstop* es de 8x6 cm, el tamaño del detector es de 28,6 cm y que el detector se colocó a cuatro distancias diferentes: 1, 4 y 16 m, cubrimos un rango de tamaños tal que  $q \ 0.03 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ . Para la obtención de los patrones de intensidad se realizaron pruebas de transmisión que determinaron los tiempos idóneos de exposición de las muestras en torno al minuto. La incoherencia del sistema se calibró utilizando muestras patrón de agua, y por último, tras la medida de cada muestra utilizada se realizaban medidas del fondo de radiación del montaje experimental para sustraerlo antes del tratamiento de los patrones de scattering.

Por otro lado, la muestra inorgánica así como algunas de las muestras híbridas sin compresión también fueron analizadas con SAXS en las instalaciones del *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* de Grenoble. El trabajo se desarrolló en el puesto de trabajo BM16, con la ayuda del contacto local, el Dr. François Fauth. En este experimento, se utilizó una radiación de longitud de onda de 0.0987 nm. El detector cubrió distancias de hasta 3 m, lo que permitió cubrir un rango de ángulos correspondiente a  $0.06 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ . Para la

obtención de los patrones de SAXS las muestras se exponían durante pocos segundos. El calibrado del centro del patrón a las distintas distancias, así como la posible inclinación del detector con respecto al haz incidente se corregían utilizando una muestra patrón de behenato de plata. Las curvas de intensidad frente al vector de scattering se obtuvieron procesando las imágenes bidimensionales obtenidas en la cámara CCD con el programa *Fit2D*<sup>47</sup> desarrollado en el ESRF, de distribución libre para la comunidad científica. La comparación de los distintos conjuntos de curvas obtenidas por SAXS y por SANS nos permitirá realizar el análisis de las curvas de SANS contando con un criterio objetivo para evaluar la influencia de la radiación incoherente presente.

#### 4.1.- Compresión uniaxial *in situ*.

Para el estudio de las muestras bajo compresión uniaxial se utilizó un dispositivo de carga uniaxial de pequeño tamaño para su colocación en el haz de la radiación (Figura 4). Con ayuda de los técnicos y compañeros de ambas plataformas de trabajo (BENSC y ESRF) se diseñaron los soportes necesarios para su colocación en la línea de la radiación: cuatro pestañas de aluminio que permitieron atornillar el dispositivo al tubo de vacío por donde se conducen los neutrones, mientras que en el caso de los rayos-x se diseñó un marco de aluminio sobre el que atornillar la base del dispositivo de carga.



**Figura 4.** Esquema del dispositivo de compresión uniaxial *in situ* e imagen del dispositivo real con una muestra preparada para montarlo en la línea de neutrones.

La deformación impuesta a la muestra se conoce en cada instante ya que se aplica con un tornillo micrométrico de 1 mm de paso de rosca. Para conocer la magnitud de la carga aplicada en la muestra en cada momento, contábamos con las curvas de esfuerzo-deformación de los ensayos de compresión uniaxial realizados en el laboratorio, mencionados en el capítulo anterior. De estas curvas, conociendo la deformación impuesta por el dispositivo es posible traducirla en la tensión aplicada.

La idea de esta parte de la investigación consiste en estudiar la estructura de los aerogeles híbridos en función de la carga. Esta carga vertical provocará respuestas distintas en las direcciones paralelas y perpendiculares a la carga. Por ello, las curvas de intensidad no se obtendrán del promedio radial a todos los ángulos, sino que estos patrones de scattering se separarán en dos sectores circulares distintos, centrados en las dos direcciones mencionadas. Esto nos permitirá estudiar la evolución de la estructura en las direcciones ortogonales definidas por la carga uniaxial según vayamos aplicando las distintas deformaciones.

### Referencias:

- <sup>1</sup> O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- <sup>2</sup> A. Craievich, M. A. Aegerter, D. I. Dos Santos, T. Woignier, J. Zarzycki. *J. Non-Cryst. Solids* 86, 394-406 (1986)
- <sup>3</sup> T. Lours, J. Zarzycki, A. F. Craievich, M. A. Aegerter, D. I. Dos Santos. *J. Non-Cryst. Solids* 106, 157-160 (1988)
- <sup>4</sup> J. Zarzycki. *J. Non-Crystalline Solids* 121, 110-118 (1990)
- <sup>5</sup> T. Lours, J. Zarzycki, A. F. Craievich, M. A. Aegerter. *J. Non-Crystalline Solids* 121, 216-220 (1990)
- <sup>6</sup> D. Posselt, J. S. Pedersen, K. Mortensen. *J. Non-Cryst. Solids* 145, 128-132 (1992)
- <sup>7</sup> D. W. Schaefer. *MRS Bulletin* XIX (4) 49-53 (1994)
- <sup>8</sup> A. Rigacci, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler, B. Chevalier, H. Sallée, P. Achard, O. Barbieri, S. Berthon, F. Bley, F. Livet, G. M. Pajonk, N. Pinto, C. Rochas. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 187-193 (2001)
- <sup>9</sup> R. F. Reidy, A. J. Allen, S. Krueger. *J. Non-Crystalline Solids* 285, 181-186 (2001)
- <sup>10</sup> D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, D. R. Vollet. *J. Non-Crystalline Solids* 292, 44-49 (2001)
- <sup>11</sup> B. Knoblich, Th. Gerber. *J. Non-Cryst. Solids* 296, 81-87 (2001)
- <sup>12</sup> D. W. Schaefer, G. Beaucage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin. *Chem. Matter.* 16, 1402-1410 (2004)
- <sup>13</sup> D. W. Schaefer, B. J. Olivier, C. S. Ashley, D. Richter, B. Farago, B. Frick, L. Hrubesh, M. J. Van Bommel, G. Long, S. Kueger. *J. Non-Cryst. Solids* 145, 105-112 (1992)
- <sup>14</sup> M. Foret, J. Pelous, R. Vacher, J. Maignan. *J. Non-Cryst. Solids* 145, 133-135 (1992)
- <sup>15</sup> A. Emmerling, J. Fricke. *J. Non-Cryst. Solids* 145, 113-120 (1992)
- <sup>16</sup> N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, A. F. Craievich, J. Zarzycki. *J. Non-Cryst. Solids* 121, 211-215 (1990)
- <sup>17</sup> N. de la Rosa-Fox, L. Gago-Duport, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 192&193, 534-538 (1995)
- <sup>18</sup> R. W. Pekala, D. W. Schaefer. *Macromolecules* 26, 5487-5493 (1993)
- <sup>19</sup> R. Pahl, U. Bonse, R. W. Pekala, J. H. Kinney. *J. Appl. Crystallogr.* 24(5) 771-776 (1991)
- <sup>20</sup> L. Guo, J. Hyeon-Lee, G. Beaucage. *J. Non-Crystalline Solids* 243, 61-69 (1999)
- <sup>21</sup> X. Hu, K. Littrel, S. Ji, D. G. Pickles, W. M. Risen Jr. *J. Non-Cryst. Solids* 288, 184-190 (2001)
- <sup>22</sup> C. Marlière, T. Woignier, P. Dieudonné, J. Primera, M. Lamy, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 175-180 (2001)
- <sup>23</sup> D. W. Schaefer, C. Suryawanshy, P. Pakdel, J. Ilavsky, P. R. Jemian. *Physica A* 314, 686-695 (2002)
- <sup>24</sup> C. Marlière, F. Despetis, P. Ettiène, T. Woignier, P. Dieudonné, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 148-153 (2001)
- <sup>25</sup> T. Woignier, J. Reynes, A. H. Alaoui, I. Beurroies, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 241, 45-52 (1998)
- <sup>26</sup> D. J. Blundell, G. Eeckhaut, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin. *Polymer* 43, 5197-5207 (2002)
- <sup>27</sup> A. Hasmy, R. Vacher, R. Jullien. *Phys. Rev. B* 50(2) 1305-1308 (1994)
- <sup>28</sup> A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien. *J. Non-Cryst. Solids* 186, 118-130 (1995)
- <sup>29</sup> A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien. *Phys. Rev. B* 50(9) 6006-6016 (1994)
- <sup>30</sup> D. M. Smith, D. Hua, W. L. Earl. *MRS Bulletin* XIX (4) 44-48 (1994)
- <sup>31</sup> E. Hoinkis, *Small-Angle Scattering of Neutrons and X-rays from Carbons and Graphites*, en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 25. Ed. P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc. New York, 1997.
- <sup>32</sup> B. Cabanne. en *Colloids and Interfaces*, 101-180. Eds. M. Veysie y A. Cazabat. Editions de Physique, France, 1984.
- <sup>33</sup> Lord Rayleigh. *Proc. Roy. Soc. (London)* A-84, 25 (1911)
- <sup>34</sup> Y. Yaseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids*. McGraw-Hill New York, 1980.
- <sup>35</sup> A. Guinier. *Ann. Phys.* 12, 161 (1939)
- <sup>36</sup> G. Porod. *Kolloid-Z.* 124, 83 (1951)
- <sup>37</sup> T. Lours, Tesis doctoral. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Francia, 1989.
- <sup>38</sup> P. Debye, M. Bueche. *J. Appl. Phys.* 20, 518 (1949)
- <sup>39</sup> G. W. Longman, G. D. Wingall, H. Hemming, J. V. Dawkins. *Coll. Polym. Sci.* 252(4) 298-305 (1974)
- <sup>40</sup> P. Debye, H. R. Anderson Jr., H. Brumberger. *J. Appl. Phys.* 28(6) 679-683 (1957)
- <sup>41</sup> P. Debye. *J. Phys. Colloid. Chem.* 51, 18-32 (1947)
- <sup>42</sup> A. Onuki. *J. Phys. II France* 2, 45-61 (1992)
- <sup>43</sup> V. F. Sears. *Neutron News* 3(3) 29-37 (1992)
- <sup>44</sup> Scattering length densities. Large-scale structures group at Rutherford Appleton Laboratory ISIS, Oxford (GB). [www.isis.rl.ac.uk/LargeScale/LSS/nslid.htm](http://www.isis.rl.ac.uk/LargeScale/LSS/nslid.htm). Última visita: 6 de abril de 2007.
- <sup>45</sup> H. G. Yaworski, G. Craig, D. Roberts. *Actas de Transmission and Distribution Conference*, 15-20 Sept. 1996, 396-401 (*IEEE*, 1996)
- <sup>46</sup> U. Keiderling. *Physica B* 234-236, 1111-1113 (1997)
- <sup>47</sup> <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>. Última visita: 11 de abril de 2007.



## CAPÍTULO 4

# Modelos de Racimo

En este capítulo se aborda el estudio de la estructura de los aerogeles, desde un punto de vista teórico y para ello se propone un modelo de empaquetamiento de esferas, el *Modelo de Racimo*. Así, se desarrolló un algoritmo basado en las ideas ya expuestas por el Dr. Zarzycki<sup>1,2</sup> y se programaron en Fortran 90 distintas aplicaciones para la construcción y caracterización de estos modelos estructurales utilizando el método de Monte Carlo. Así mismo, se simulan los experimentos de caracterización de aerogeles realizados en el laboratorio, lo que permitirá discutir la validez y aplicabilidad de estos modelos a los sistemas reales.

Pero no sería apropiado hablar sobre la creación de los modelos estructurales por ordenador sin previamente resaltar el papel que estas máquinas han representado para la investigación científica. Los ordenadores e internet como herramientas de trabajo han revolucionado tanto el modo de trabajar de la comunidad científica y de la sociedad, así como el avance del conocimiento en general, de una manera sólo comparable a la invención y desarrollo de la imprenta.<sup>3</sup> Hasta tal nivel protagoniza toda nuestra actividad, que tras dar un paseo por el departamento de cualquier facultad de ciencias y observar a quienes allí trabajan, cabe preguntarse “¿Cuando no teníamos ordenadores, qué hacíamos?”.<sup>4</sup>

### 1.- LA SIMULACIÓN POR ORDENADOR

Una de las aplicaciones más habituales que utilizan los ordenadores como herramienta de investigación, y no como mero almacenamiento y tratamiento de información, es la simulación. Con los ordenadores podemos simular infinidad de

situaciones, procesos, sistemas, etc... con los únicos límites de la capacidad de la máquina y de nuestra imaginación. Destacan dos técnicas de trabajo: el método de Monte Carlo (MC) y la Dinámica Molecular (DM).

El método de simulación de Monte Carlo fue introducido formalmente a mediados de los 40 y publicado a principios de los 50 por Metrópolis.<sup>5</sup> En esencia, se trata de utilizar la velocidad de cálculo de las máquinas computadoras para realizar muchos ensayos posibles de un experimento, y utilizar el método de 'ensayo y error'. Fue durante el *Proyecto Manhattan* cuando Ulam y Von Neumann comenzaron a utilizarla como una herramienta habitual para la simulación del cálculo probabilístico de la difusión de neutrones dentro de materiales.<sup>6</sup> Posteriormente esta técnica de ensayo y error se ha desarrollado para aplicarse en muy diversos campos de la investigación.

El método de la *Dinámica Molecular* fue introducido inicialmente por Alder y Wainwright<sup>7,8</sup> a finales de los años 50 para estudiar la interacción entre esferas duras. Este método consiste en calcular, desde una descripción totalmente determinista de los sistemas, la fuerza neta que sufre cada esfera de nuestro sistema, y resolver para cada una de ellas las ecuaciones de Newton. Siguiendo pasos importantes en el desarrollo de esta técnica son los de Rahman en 1964 simulando la estructura del argón líquido<sup>9</sup> o Rahman y Stilliner en 1974 la del agua líquida.<sup>10</sup> A partir de entonces su utilización como técnica de investigación se ha extendido a muy diversas ramas de la ciencia. Una revisión muy popular de ambos métodos puede encontrarse en la referencia [6].

Otra técnica de investigación que utiliza el ordenador y que recientemente ha cobrado mucho protagonismo especialmente en el terreno de la caracterización mecánica, es el Método de Elementos Finitos,<sup>11,12</sup> más conocido por su acrónimo sajón FEM (*Finite Element Method*). Esta técnica permite resolver los sistemas de ecuaciones matriciales que describen el comportamiento de un sistema. Para ello, se plantean las ligaduras que sufren una serie de elementos finitos en los que se divide el sistema y se resuelven las ecuaciones matriciales resultantes. Con ayuda de los ordenadores se pueden resolver problemas con decenas de miles de puntos y ligaduras, lo que permite crear una buena réplica virtual de los sistemas reales. Para ello se han desarrollado diversas aplicaciones, entre las que cabe destacar el programa de código abierto *Freefem*.<sup>13</sup>

## **2.- MODELOS ESTRUCTURALES**

Para adentrarnos en el ámbito de los modelos de estructuras de los aerogeles, partimos de la idea desarrollada ampliamente a lo largo de estas dos últimas décadas, que afirma que la estructura de los aerogeles de sílice puede describirse como agregados de esferas empaquetadas al azar, y que estos agregados se disponen formando estructuras con una cierta ordenación jerárquica.<sup>14,15,16,17,18,19,20,21,22</sup> Esta parte del trabajo se desarrolla proponiendo un modelo de estructura para los aerogeles partiendo de esferas empaquetadas al azar, y desarrollando aplicaciones para la caracterización de estos modelos.

### **2.1.- Empaquetamiento aleatorio de esferas**

El estudio del empaquetamiento de esferas remonta desde hace aproximadamente 300 años, cuando los investigadores estudiaron con diferentes grados de rigor los problemas geométricos asociados con el empaquetamiento de partículas. Los primeros trabajos fueron desarrollados por S. Hales<sup>23</sup> se centraron en el empaquetamiento de guisantes en contenedores cilíndricos. Casi todas estas investigaciones utilizaron como partícula elemental el cuerpo más regular, la esfera, y se centraban en la forma en la que ocupaban el espacio por medio de estructuras repetitivas. Desde entonces hasta ahora, los estudios estructurales, y en concreto los estudios de las micro o nano estructuras formadas por esferas se han surtido de estos estudios y conclusiones acerca de este problema teórico, entre los que son destacables los trabajos de Bernal<sup>24</sup> en 1959 o Scott<sup>25</sup> en 1960 . Cabe reseñar una buena revisión bibliográfica e histórica de estos trabajos que puede encontrarse en la tesis del Dr. Julián Rodríguez Ortega<sup>26</sup> defendida en la Universidad de Cádiz. Estos estudios sobre los empaquetamientos de esferas fueron utilizados para desarrollar los modelos estructurales de los geles en general, y de los aerogeles en particular.

### **2.2.- Simulación aplicada a geles y materiales porosos**

En general, los estudios de estos últimos años basados en la técnica de Monte Carlo se orientan principalmente a la caracterización de las propiedades macroscópicas de los sistemas simulados, mientras que las simulaciones de Dinámica Molecular están enfocadas a reproducir el proceso cinético de formación de la propia estructura, a partir de los elementos precursores.

Los problemas del empaquetamiento de esferas también se han visto abordados con técnicas computacionales. Por ejemplo, cabe mencionar los ensayos de algoritmos para generar sistemas de esferas empaquetadas al azar (RCP - *Random Close Packing*) simulando sistemas infinitos de Zinchenko,<sup>27</sup> o los estudios para generar empaquetamientos densos de esferas polidispersas\* de Kansal y Torquato.<sup>28</sup> Y en esta línea de estudio estructural de los geles, es digno de mención el trabajo realizado por J. Rodríguez-Ortega y L. Esquivias<sup>29</sup> en el que se establece un modelo jerárquico de esferas empaquetadas al azar. En este trabajo, se caracterizan los sistemas generados según el modelo de Empaquetamiento Aleatorio de Esferas Denso - RCP - y se comparan estos resultados con los parámetros estructurales de los geles reales.

Actualmente, la simulación aplicada al estudio estructural y de las propiedades de los aerogeles se enfoca desde diversos puntos de vista. Por un lado, se estudian los procesos de formación de la estructura partiendo de los elementos que la forman con el uso de la Dinámica Molecular, como por ejemplo los trabajos de Yamahara y Okazaki,<sup>30</sup> quienes utilizan el potencial de Feuston-Garofalini. Concluyen que la formación de la estructura comienza con un lento crecimiento de los racimos, seguido de un rápido crecimiento de la estructura debido a la agregación de los propios racimos entre sí. Otros trabajos utilizan el método de Monte Carlo para estudiar la formación de la estructura, con potenciales Lennard-Jones para cada especie, e incluso utilizan estas estructuras para simular ensayos de fisorción de nitrógeno.<sup>31</sup> Gelb y Gubbins<sup>32,33</sup> muestran también un buen ejemplo de esto, e incluso analizando las isothermas de adsorción/desorción simuladas pueden obtener resultados de la textura y compararlos con los modelos y así evaluar la calidad de los métodos de análisis de estas isothermas, como el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Estos autores aseguran que el método sobrevalora los resultados, en mayor cantidad cuanto más microporosa sea la muestra. Y sobre el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) afirman que ofrece distribuciones de tamaño de poro más estrechas de lo que en realidad son y tamaños de poro inferiores a los tamaños de poro existentes.

También con la técnica de Monte Carlo se tratan de reproducir los procesos de formación de las estructuras de los geles a través de algoritmos que emulan los distintos regímenes de agregación<sup>34,35,36</sup> (*Reaction limited Cluster-Cluster Aggregation* - RLCA, *Diffusion limited Cluster-Cluster Aggregation* - DLCA, o alguna modificación). En muchas ocasiones, se

---

\* que no todas son de un único tamaño.

simulan las estructuras mediante estos algoritmos para estudiar las propiedades mecánicas que de ellas se pueden derivar. En este terreno se pueden destacar los trabajos del grupo de G. W. Scherer orientados a estudiar la relación entre la estructura del aerogel y el exponente de las leyes de escala para el módulo elástico y para el módulo de compresión. Para ello, por ejemplo con J. Gross, parten de modelos ideales y estudian la influencia en el exponente de las desviaciones de la idealidad, tales como la masa que no colabora con la cohesión de la estructura (*dangling mass*)<sup>37</sup>, o por otro lado, con H. Ma<sup>38,39,40</sup> generan modelos modificando los algoritmos de DLCA y los caracteriza mediante la dimensión fractal para llegar de nuevo al exponente de la ley de escala de las propiedades mecánicas. Hay que mencionar que en estos trabajos se pone en práctica el método de elementos finitos para la obtención de las propiedades mecánicas de los sistemas simulados. También parten de sistemas DLCA Woignier et col<sup>41</sup>, quienes concluyen que tanto la distribución de tamaño de poro – *PSD, Pore Size Distribution* – como el contenido en –OH son importantes para describir y entender las propiedades del material. En la misma línea de estudiar las leyes de escala de las propiedades mecánicas de materiales porosos avanzan los trabajos realizados por Roberts y Garboczi<sup>42,43</sup>, aunque partiendo en este caso de sistemas generados mediante la teselación de Voronoi para una serie de puntos colocados al azar.

Por último, están presentes también nuestro punto de partida los trabajo de simulación de experimentos de dispersión de radiación a bajo ángulo, en los que se observan los tamaños típicos de los elementos estructurales. Cabe destacar en este punto los resultados obtenidos por Hasmy<sup>44,45</sup> quien compara los resultados obtenidos de modelos DLCA con los resultados experimentales.

### 3.- LOS MODELOS DE RACIMO

Los Modelos de Racimo que presentamos se agrupan dentro de los llamados *modelos estáticos*,<sup>46</sup> en el sentido de que en ningún momento tratan de emular la dinámica de creación del sistema, sino más bien una fotografía del sistema final. Es decir, el algoritmo de construcción no se define de modo que emule la agregación y formación de la estructura, sino que la validez de los modelos se evaluará en función de su capacidad para reproducir la estructura final del aerogel.

Con ayuda del ordenador, y utilizando la técnica de Monte Carlo, se desarrollan una serie de programas de generación y caracterización de las estructuras. Algunos de estos programas se presentan en el Anexo I. Esos resultados se contrastarán con los de caracterización de los sistemas reales para discutir la validez de dichos modelos. Una vez generados los sistemas según los criterios impuestos inicialmente, se desarrollan aplicaciones para obtener las características nanoestructurales que queremos comparar. Estas características son las siguientes: tamaños típicos de partícula en el sistema generado, densidad aparente, superficie específica, volumen poroso específico, porosidad, distribución de tamaño de poro, número de coordinación y función de correlación de pares. Estos valores se contrastarán con los resultados de caracterizaciones de sistemas reales, discutiendo la validez de los modelos generados y en caso de que sean admitidos como válidos, se discutirá acerca de su aplicabilidad de cara al estudio de las propiedades mecánicas.

### 3.1.- Algoritmo de construcción. Empaquetamiento aleatorio de esferas

La intención del algoritmo es construir empaquetamientos aleatorios de esferas, tomar estos empaquetamientos, y a su vez, empaquetarlos para formar otros agregados aleatorios. Estos nuevos agregados serían de nuevo empaquetados al azar, y así hasta que se desee, formando en total un sistema de esferas empaquetadas al azar en distintos niveles jerárquicos. Para la elaboración de modelos con parámetros al azar, lo habitual es utilizar subrutinas de generación de números aleatorios de las librerías de programación. En nuestro caso hemos trabajado con el lenguaje Fortran 90 para construir los programas necesarios. En principio, los programas trabajarán en unidades reducidas - diámetros - como es habitual. Es decir, la esfera elemental tiene de diámetro la unidad. Más adelante, a la hora de comparar un modelo con la realidad asignaremos un radio concreto para las esferas elementales.

Nuestras primeras simulaciones las realizamos empaquetando esferas al azar en una celda cúbica, generando números aleatorios para las coordenadas de la esfera hasta rellenar dicha celda. Pero este método fue descartado por carecer completamente de ordenación jerárquica en su disposición en el espacio y, por ello, no podían representar los sistemas reales sin añadirse nuevas condiciones en la definición del sistema.

Por lo tanto, construimos los sistemas agregados de partículas basándonos en las siguientes condiciones: deben estar todas las esferas del sistema en contacto, definiendo previamente una **distancia de contacto**, y deben presentar una disposición jerárquica que

admitiría una posible geometría *fractal*, es decir, una estructura auto-similar con el cambio de escala. La distancia de contacto de cada nivel jerárquico es un parámetro que caracteriza el sistema. El algoritmo de generación de los Modelos de Racimo es el siguiente:

1.- Colocamos una esfera elemental en el origen de coordenadas.

2.- Se colocan esferas al azar recubriendo la superficie de la primera esfera, respetando la condición de que estén en contacto con esta primera, y que no solapen entre ellas, esto es, no estar a una distancia menor que la definida como *de contacto*. De este modo se construye lo que puede llamarse la primera *esfera de coordinación*.

3.- Recubrimos del mismo modo cada una de las esferas de la primera esfera de coordinación, generando así una segunda *esfera de coordinación* aleatoria, y así sucesivamente hasta que se quiera. El **número de capas** de cada nivel es otro de los parámetros que define el sistema.

4.- Una vez generado este *agregado básico de esferas elementales*, se mide su radio externo, digamos  $R_1$ . Recordemos que las esferas elementales tienen de radio 0.5 en unidades reducidas.

5.- Ahora, colocamos una esfera de radio  $R_1$  en el origen de coordenadas, y la rodeamos colocando al azar otras esferas de radio  $R_1$ , en tantas capas como queramos para este nuevo nivel, y a la *distancia de contacto* definida para este nuevo nivel.

6.- Una vez hayamos colocado las esferas de radio  $R_1$  en tantas capas como hayamos considerado conveniente, sustituiremos cada una de ellas por un *agregado básico*. De este modo obtenemos un sistema de dos niveles jerárquicos.

7.- *Volvemos* a medir el radio externo de este agregado de esferas de radio  $R_1$ , obteniendo así el radio del *agregado secundario*  $R_2$ .

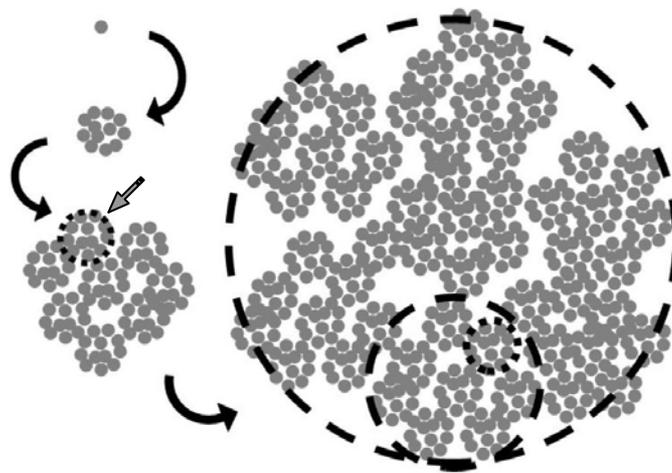
8.- Tomando esferas de radio  $R_2$  y procediendo de nuevo como antes, podemos construir un agregado de diversas capas de esferas de radio  $R_2$ , y sustituir cada una de ellas por un agregado secundario, obteniendo de esta manera un *agregado terciario*.

9.- Podemos continuar midiendo el sistema resultante y volver a empaquetarlo en un nuevo nivel jerárquico hasta que deseemos. El **número de niveles jerárquicos** es un parámetro clave para definir el sistema, y el más importante de cara a vigilar el tiempo de

cálculo necesario para construir los sistemas, ya que el número de partículas aumenta geoméricamente con cada nivel.

En la figura 1 se muestra un esquema representativo del algoritmo de construcción. Siendo estrictos, las estructuras resultantes no son puramente auto-similares, ya que cada nivel está construido con parámetros distintos de distancia de contacto o número de capas deseadas.

En resumen, el conjunto de parámetros que define un sistema, o dicho de otro modo, las entradas del algoritmo, son el número de niveles jerárquicos, y para cada nivel, el número de capas y distancia de contacto. La distancia de contacto comenzó siendo uno de los parámetros a escoger al azar, dentro de un intervalo de contacto previamente definido como, por ejemplo, establecer que dos esferas están en contacto si se encuentran a una distancia  $d$  escogida al azar entre (0.95,1.01). Sin embargo, se prefirió utilizar una distancia de contacto fija dado el alto error estadístico que obtuvimos entre las distintas realizaciones de un mismo sistema.

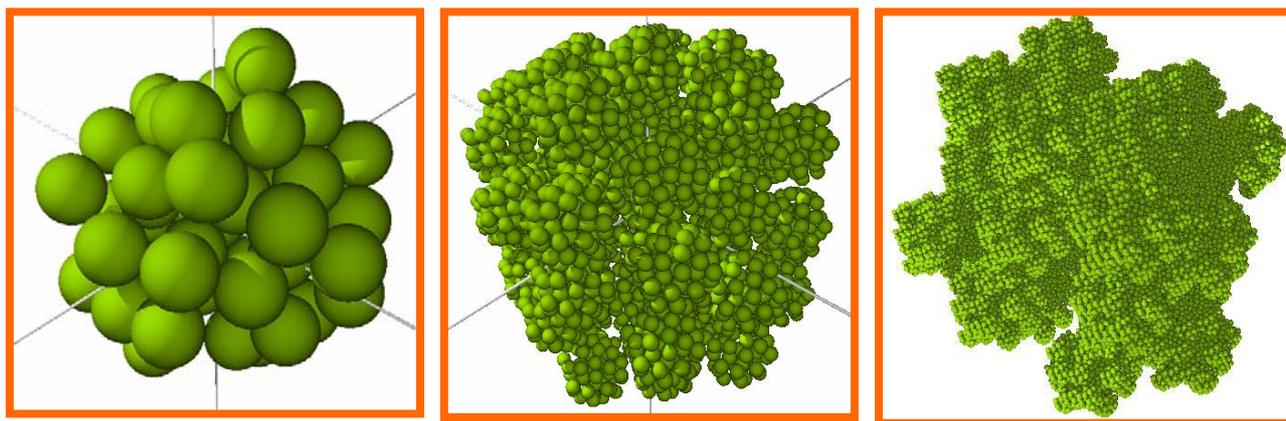


**Figura 1.** Esquema representativo de un agregado de esferas jerárquico. Las líneas discontinuas definen los elementos en el diagrama, tal y cómo se han ido construyendo. La flecha gris indica la ubicación escogida para las cadenas poliméricas en los modelos híbridos que se explican en la sección 3.4.

En nuestra simulación, trabajamos con sistemas tridimensionales y pueden verse mediante la aplicación de generación de imágenes *POVRay*.<sup>47</sup> La utilización de esta herramienta de visualización no sólo es interesante por cuestiones de estética, sino imprescindible a la hora de las comprobaciones del correcto funcionamiento de los

programas, por ejemplo, para comprobar si todas las esferas están en contacto, o si se forman los agregados tal y como se supone deben hacerlo.

A continuación, se muestran algunas de las imágenes obtenidas de varios sistemas con distinto número de niveles jerárquicos, generados con los algoritmos expuestos anteriormente. En ello se pueden observar los distintos niveles de agregaciones de esferas al azar, y los poros que se generan.



**Figura 2.** Imágenes de los modelos de racimo generados sobre los sistemas creados mediante el algoritmo de empaquetamiento de esferas al azar en distintos niveles jerárquicos.

Con diferencia, la dificultad más grande que se tuvo que superar fue el permitir al usuario libertad total para escoger el número de niveles jerárquicos y capas para cada nivel, ya que en una primera versión comenzamos programando tres posibilidades, para sistemas de uno a tres niveles. Pero con la posibilidad de la declaración dinámica de variables se pudo implementar esta opción, cuyo código se expone en el anexo.

### 3.2.- Caracterización de los modelos

Una vez generados los modelos estructurales, para su validación y su comparación con la realidad se desarrollaron una serie de aplicaciones para la caracterización física del sistema, en unas ocasiones por consideraciones geométricas, y en otras utilizando el método de Monte Carlo. En todos los casos, consideramos que cada esfera elemental está formada por sílice masiva. La densidad que hemos tomado para este material varía entre su valor habitual  $2.2 \text{ g/cm}^3$  y otros valores ligeramente distintos. En concreto, en la literatura<sup>20</sup> encontramos simulaciones con valores de la densidad del esqueleto de sílice de  $1.85 \text{ g/cm}^3$ , aunque en otro estudio más enfocado sobre este aspecto,<sup>48</sup> se informa de valores de densidades de  $2.09 \text{ g/cm}^3$  para aerogeles tradicionales. Estos valores serán los que

consideremos para la sílice masiva que forma las esferas elementales de nuestros modelos. Hay estudios que explican que este ligero descenso de la densidad de la sílice en los esqueletos de los aerogeles con respecto de la sílice masiva puede deberse a la aparición de enlaces Si-O ligeramente más largos.<sup>49</sup>

Para obtener ciertas características como superficie específica o porosidad, trataremos de simular los resultados de los experimentos de adsorción de nitrógeno a 77K que se utilizan para la caracterización textural de los aerogeles reales. Para las aplicaciones que buscan emular los resultados de los experimentos de fisisorción de N<sub>2</sub>, hemos considerado la molécula de este adsorbato como una esfera de 0.227 nm de radio, que es el tamaño habitualmente considerado en los cálculos, deducido del valor de la sección eficaz de la molécula de nitrógeno, que es de 16.2 Å<sup>2</sup>.

Por la naturaleza de su formación, como se puede ver en las figuras 1 y 2, el sistema resultante presenta cierta disposición esférica, lo que puede significar un problema de cara a calcular diversas propiedades, que son especialmente sensibles al tamaño finito del sistema, como, por ejemplo, la porosidad del sistema o la función de correlación de pares. Desechamos la opción de utilizar el sistema completo y una función de peso estadístico esférico que en ocasiones ha sido utilizada para sistemas con simetría esférica.<sup>50,51,52</sup> Por ello se consideró el sistema a evaluar como el cubo máximo inscrito al que poder aplicarle las condiciones de contorno periódicas. El lado del cubo máximo se calcula en función del radio externo del sistema, que simplemente es la distancia de la esfera elemental más lejana al origen de coordenadas.

Lo más habitual en simulación por ordenador de sistemas de partículas es trabajar en celdas cúbicas, a las que se le imponen las *condiciones de contorno periódicas*.<sup>53,54</sup> Esto significa considerar nuestro sistema, a todos los efectos, como el conjunto de partículas que tenemos dentro de una celda cúbica, pero consideramos que dicha celda de simulación se encuentra rodeada en todas las direcciones por celdas idénticas a ella misma. De este modo, partículas que se encuentren en las cercanías de las fronteras de la celda, se ven rodeadas por una misma *cantidad de sistema* como las que están en el centro de la celda. Se evita de este modo que las esferas fronterizas estén en condiciones completamente distintas a las interiores, lo que no correspondería a lo que estamos estudiando. Teniendo esto en cuenta, a la hora de estudiar características del sistema que dependan del *entorno* de cada esfera, se hace imprescindible tener en cuenta estas condiciones de contorno.

Las características que definen el sistema son:

a) Radio de la esfera elemental. Como ya hemos dicho, a la hora de crear el sistema siempre trabajamos con esferas elementales de diámetro 1, y si bien hay parámetros de la textura que no dependen del radio elemental como la porosidad, densidad o el volumen poroso específico, hay otros, como la masa o la superficie específica, que sí dependen en gran medida de este parámetro. Por ello, el radio de la esfera elemental se varía para ajustar el modelo de racimo a los valores de un sistema real. Sí hay que tener en cuenta, que para considerar que las esferas elementales formadas por sílice masiva, es pertinente considerar esferas de tamaños por encima del orden de magnitud del tamaño del tetraedro de la sílice. Este límite lo impusimos como un diámetro mínimo de 2 nm, lo que está en consonancia con el tamaño de partícula citado en la literatura.<sup>48,49</sup>

b) Masa del sistema. En primera aproximación, la masa del sistema se calcula como la suma de la masa de las esferas elementales que están dentro del cubo de simulación. Una primera *corrección de masa* imprescindible es la evaluación del volumen que comparten al menos dos esferas, porque ha sido contado dos veces. Mediante el método de Monte Carlo calculamos este valor, y se lo restamos al volumen de todas las esferas del cubo. Con la densidad del esqueleto anteriormente citada obtenemos la masa de lo que será nuestro sistema.

c) Densidad. La densidad del material, o *densidad aparente* se obtiene por consideraciones geométricas, es decir, teniendo en cuenta el tamaño del cubo de simulación y la masa calculada anteriormente. Esta densidad puede compararse posteriormente con la que se deriva de otros parámetros como la porosidad o el volumen poroso.

Y por otro lado, se calcularon las propiedades de la textura, simulando los resultados que se obtendrían de un experimento de fisisorción de N<sub>2</sub>.

a) Superficie específica. Conociendo los radios de nuestras esferas elementales y el de la esfera que simulará el N<sub>2</sub>, tratamos de recubrir todas las esferas del sistema, una por una, con una partícula de prueba del tamaño de la molécula de nitrógeno formando una monocapa, en consonancia con la hipótesis considerada en esta técnica para el cálculo de la superficie específica. Calculamos de este modo cuanta superficie de las esferas de nuestro sistema está accesible a las moléculas de nitrógeno. Con el radio de la esfera elemental, el

porcentaje de superficie accesible y la masa del sistema obtenemos el valor *medido* de la superficie específica del modelo.

b) Porosidad. Este parámetro se obtiene calculando por Monte Carlo qué porcentaje de volumen queda libre entre las esferas de nuestro sistema, y es accesible a la esfera de nitrógeno. Colocamos en diversos puntos escogidos al azar esta partícula de prueba y comprobamos si solapa con las del sistema o no. La fracción de aciertos - entendiendo como acierto el hecho de encontrar un punto en el que quepa la partícula de prueba - será la fracción del volumen total accesible al nitrógeno.

En este punto hay que considerar la corrección del volumen finito de la partícula de prueba, tal y como explica en su trabajo Sandra Gavalda.<sup>55</sup> Con los cálculos anteriores se está ignorando el volumen que queda entre los centros de las partículas de prueba y la superficie de las esferas del sistema. Esto se arregla añadiendo al resultado obtenido anteriormente

el volumen resultante de multiplicar la superficie específica por el radio de la partícula de prueba. La figura 3 indica en un diagrama de 2D este proceso por el que volúmenes o porosidad quedarían infravalorados al calcularlos por Monte Carlo con partículas de prueba de tamaño finito.

c) Volumen poroso específico. Este valor se obtiene directamente del cálculo anterior. Con el volumen poroso de la caja de simulación y la masa del sistema obtenemos el volumen poroso específico. De este valor puede derivarse el valor de la densidad del material, y éste puede contrastarse con el valor de la densidad obtenida por consideraciones geométricas, evaluando en cierta medida la desviación experimental del método de fisisorción.

d) Distribución de tamaño de poro. (*Pore Size Distribution - PSD*) Este cálculo es el que con diferencia consume la mayor cantidad de tiempo de computación. Por esta causa no se pudo estudiar tan a fondo como hubiera sido deseable para este trabajo. El cálculo de la distribución de tamaño de poro de un sistema de 100.000 partículas podría necesitar de más de una semana de dedicación exclusiva del equipamiento informático del que disponíamos.

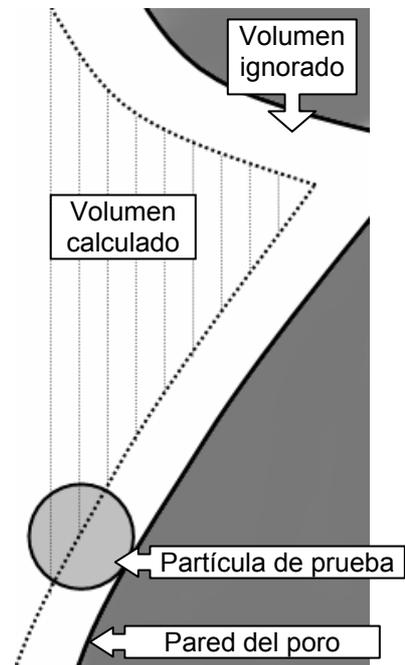


Figura 3. Diagrama que muestra el volumen ignorado debido a la utilización de una partícula de prueba de tamaño finito.

El método utilizado fue el conocido como Método de Integración de Monte Carlo.<sup>56</sup> Se prefirió utilizar este método de caracterización que trabaja con el sistema completo frente a otros algoritmos de cálculo de tamaño de poro<sup>57</sup> que pueden ser más realistas por razones de agilidad y de limitaciones en la velocidad de cálculo de las máquinas.

El método elegido construye un histograma de radios de poro sobre una retícula. En cada punto de la retícula que quede en el exterior de las esferas del sistema, vamos engordando una esfera de prueba hasta que entre en contacto con las esferas de sílice adyacentes. En este momento tratamos de mover dicha esfera de prueba para poder seguir engordándola en el hueco correspondiente, pero siempre de modo que el punto de la retícula considerado quede dentro de la esfera de prueba. Cuando esta operación llega a su límite, es decir, cuando no podemos aumentar el tamaño de la esfera de prueba más, sin que solape con el sistema, anotamos el radio alcanzado. El histograma construido con los radios conseguidos es equivalente a la función de Volumen poroso acumulado, por lo que su derivada es una función que describe la distribución de tamaño de poro.

e) Número de coordinación. Para obtener este parámetro de la estructura se hizo un promedio de los contactos con esferas vecinas que tenía cada una de las esferas del sistema, teniendo en cuenta la definición de contacto para cada sistema.

Para terminar la caracterización, también se construyeron las aplicaciones para abordar la descripción de la estructura desde el punto de vista del scattering que se explican a continuación.

a) Función de correlación de pares,  $g(r)$ . Se calculó a partir de la función de distribución radial - *Radial Function Distribution, RDF* - siendo conocida la densidad del sistema y las posiciones de todas las partículas. Las distancias promedio entre partículas, o el tamaño de los agregados pueden estudiarse con esta simulación. Para minimizar los efectos del tamaño finito del sistema se trabajó con condiciones de contorno periódicas, lo que nos permite construir una función  $g(r)$  con un alcance del orden del tamaño de la caja de simulación.

b) Scattering de radiación a bajo ángulo. Y partiendo de la función anterior, y considerando el factor de forma de una esfera, pudimos simular los resultados de ensayos de *scattering* de radiación a bajo ángulo, de donde obtener más información para describir las

estructuras resultantes, así como comparar estos resultados con las curvas de intensidad de SANS obtenidas sobre muestras reales.

### 3.3.- Consideraciones de calidad: efecto del tamaño finito, tamaño mínimo representativo y calibraciones.

Estudios recientes sobre estructuras porosas,<sup>33</sup> han consumido cerca de un año en tiempo de computación de varios procesadores trabajando en paralelo para la realización de las simulaciones. Siendo conscientes de nuestras limitaciones, debemos encontrar el punto medio entre generar los sistemas lo más grande posible para minimizar el *efecto del tamaño finito*<sup>58</sup> pero lo suficientemente pequeños de manera que permita que la investigación transcurra a un ritmo aceptable. Para ello, buscamos el *tamaño mínimo representativo*, es decir, cómo de grande ha de ser el sistema para que las propiedades no dependan del tamaño del mismo. En todos los cálculos de esta Tesis se trabajó por encima de este tamaño mínimo. En general, trabajando con un procesador AMD Athlon 1.5 GHz bajo *Microsoft Windows XP*, y con un Pentium IV 3.5 GHz bajo el sistema operativo *UBUNTU Linux for human beings*<sup>59</sup> hemos manejado sistemas de hasta varios cientos de miles de partículas, caracterizándolas en tiempos de entre unas horas a una semana.

En nuestro algoritmo reside una fuente natural de dispersión en los resultados, que es la aleatoriedad con la que se colocan las esferas en la construcción de los modelos. Esto genera resultados distintos para una misma configuración estructural inicial, lo que provoca un límite máximo en la precisión. Por ello, para la evaluación correcta de cuál es el sistema al que representa un modelo de racimo con  $n$  niveles jerárquicos, cada uno de ellos con  $C_i$  capas y con una distancia de contacto  $d_i$  ( $i=1,..,n$ ), es necesario realizar un promedio de entre una serie de diferentes réplicas - o realizaciones - de cada configuración. En nuestro trabajo, los resultados de los modelos estructurales están promediados sobre 6 réplicas de cada configuración.

Por otro lado, las simulaciones contienen diversas fuentes de error estadístico. En los métodos de cálculo y en las técnicas aleatorias hay que ajustar diversos parámetros como, por ejemplo, el número de intentos a realizar para considerar que una esfera *no cabe* en un determinado lugar. Si se escogen estos parámetros demasiado bajos, las máquinas calcularán muy rápido los resultados, pero estos vendrán afectados por una gran dispersión en las sucesivas repeticiones. Para evitar esta fuente de dispersión hemos calibrado estos

parámetros para acotar el error que generan dentro del límite máximo de la precisión indicado anteriormente.

### **3.4.- Modelos de Racimo de aerogeles híbridos.**

En la última parte del trabajo de simulación, afrontamos el reto de adaptar estos modelos de racimo de aerogeles inorgánicos, a los materiales híbridos con los que trabajamos, esto es, a estructuras porosas de sílice con una fase orgánica. Planteamos la siguiente hipótesis:

“El polímero se dispone rodeando los agregados básicos de la estructura”

Esto significa que no se coloca rodeando las esferas elementales, ni tampoco por fuera del mayor nivel estructural, sino precisamente rodeando los agregados básicos, que típicamente tienen tamaños del orden de 5-10 nm de diámetro. En la figura 1 se muestra en el diagrama una flecha gris explicando la ubicación escogida para la fase orgánica, dentro de la matriz inorgánica. Para calcular el contenido de fase orgánica que incrustamos en un modelo, partimos del porcentaje teórico de fase orgánica que presenta la muestra que tratamos de simular, con respecto al peso final de sílice de la muestra.

Para construir un modelo híbrido, partiremos de un modelo de aerogel inorgánico, el que corresponda al esqueleto inorgánico de los aerogeles híbridos. A partir de entonces, los agregados básicos de este esqueleto son recubiertos dependiendo de la cantidad de fase orgánica. Esto lleva implícito otra suposición que arrastraremos por criterios de simplicidad:

“El esqueleto de sílice inorgánica presenta las mismas características independientemente del contenido de fase orgánica”

Esto no tiene por qué ser así, principalmente por que conocido es que el proceso sol-gel es muy sensible a los distintos pasos de los que consta, por lo que es muy probable que la adición de los precursores de los polímeros orgánicos en el sol inicial afecte a las reacciones de hidrólisis y policondensación del TEOS, por lo que se puede plantear que el entramado resultante de sílice inorgánica pueda no ser el mismo cuando ha sido sintetizado en presencia de los precursores orgánicos que cuando estos no estaban presentes. Pero a pesar de ello, en esta primera aproximación consideraremos esta red de partículas de sílice inmutable.

Para construir el modelo, calculamos el número de agregados básicos que hay que rodear de polímero en función del porcentaje de polímero en peso que presenta la muestra real. La fase orgánica se va a presentar en el modelo en forma de casquetes esféricos de un cierto *espesor*. Dependiendo del espesor, el número de agregados a recubrir variará. Este espesor es el parámetro con el que podremos ajustar los resultados. El nivel jerárquico en el que se dispone la fase orgánica podría ser otro de los parámetros con los que se puede afinar la correspondencia modelo-realidad, pero en el ámbito de esta Tesis permanecerá fijo en el primer nivel de agregación. El número de cortezas a colocar será aquél que cumpla que el volumen total de todas las cortezas esféricas, multiplicado por la densidad del polímero orgánico polidimetilsiloxano<sup>60</sup> (0.98 g/cm<sup>3</sup>), corresponda al porcentaje indicado de la masa de sílice del modelo. Y una vez calculado este número, se escogen al azar los agregados básicos para recubrir. El sistema resultante representará la estructura de un aerogel híbrido orgánico/inorgánico. Para la caracterización de los modelos híbridos se utilizaron las mismas aplicaciones que se enumeraron anteriormente, convenientemente adaptadas.

#### 4.- UNA APROXIMACIÓN AL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

En la literatura se pueden encontrar diversos modelos estructurales de los que obtener las propiedades mecánicas, como por ejemplo en T. Woignier et col.<sup>20</sup> Este trabajo presenta un modelo estructural sencillo con el que explicar la relación entre las propiedades mecánicas y la estructura. En concreto, se presenta un estudio de la *fuerza normalizada* con relación a la porosidad de una serie de aerogeles, no por el camino habitual de las leyes de escala, sino a través de unas consideraciones geométricas. En el trabajo citado se utiliza un modelo de celdas cúbicas cuyas aristas están formadas por esferas alineadas con un cierto grado de solapamiento. La cohesión del sistema se explica como una función del volumen de solapamiento entre las esferas vecinas. Para evaluar esto se tuvo en cuenta la expresión de Rumpf para la fuerza de tensión de un sistema rígido de esferas de radio  $R$  cohesionadas.

$$\sigma = \frac{9\phi KF}{32\pi R^2} \quad [1]$$

dónde  $\phi$  es la fracción de volumen del sólido, relacionada con la porosidad  $P$  como  $(1-P)$ , mientras que  $K$  es el número de coordinación promedio. El factor  $F$  dado por la ecuación [2] es la fuerza de enlace entre dos esferas de sílice masiva solapadas, con un radio de cuello  $a$ .

$$F = \sigma_0 \pi a^2 \quad [2]$$

Aquí, el factor  $\sigma_0$  corresponde a la resistencia mecánica de la sílice masiva. De todo esto, la fuerza normalizada queda como sigue:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{9}{32} (1 - P) K \left( \frac{a}{R} \right)^2 \quad [3]$$

Nosotros hemos tratado de aplicar los modelos de racimo para abordar la relación entre las propiedades mecánicas y la estructura por este camino, y hemos comparado los resultados obtenidos con los publicados anteriormente.

## Referencias:

- 1 J. Zarzycki, en *Chemical Processing of Advanced Materials*, p77. Eds. L. L. Hench y J. K. West, Wiley, New York, 1992.
- 2 J. Zarzycki. *Journal of Non-Crystalline Solids* 121, 110-118 (1990)
- 3 J. Rifkin, en *Petróleo ¿El fin de una era?* Documentos TV, 10/enero/2006, RTVE 2006.
- 4 Conversaciones con los doctores F. Bellido y N. de la Rosa-Fox
- 5 N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21(6) 1087-1092 (1953)
- 6 M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of liquids", Oxford University Press, Oxford (1987)
- 7 B. J. Alder, T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.* 31(2) 459-466 (1959)
- 8 B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957)
- 9 A. Rahman. *Phys. Rev. A* 136, 405 (1964)
- 10 F. H. Stillinger, A. J. Rahman. *J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974)
- 11 H Brézis, *Análisis funcional. Teoría y aplicaciones*. Alianza editorial, Madrid (1984)
- 12 Eugenio Oñate Ibáñez de Navarra, *Cálculo de estructuras por el método de elementos finitos: análisis elástico lineal*. Centro internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, 2ª edición. Barcelona (1995)
- 13 FreeFEM webpage, <http://www.freefem.org>. Última visita: 20-enero-2007
- 14 J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 176-182 (1992)
- 15 L. Esquivias, J. Rodríguez-Ortega, M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 239-243 (1998)
- 16 N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A. Rawashdeh. *Nano lett.* 2(9) (2002) 957-960
- 17 R. Maynard. *Physica A* 157(1) 601-609 (1989)
- 18 J. Wang, J. Shen, B. Zhou, Z. Deng, L. Zhao, L. Zhu, Y. Li. *Nanostructured Materials* 10(6) 909-916 (1998)
- 19 N. de la Rosa-Fox, E. Blanco, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 196, 207-303 (1996)
- 20 T. Woignier, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 100, 404-408 (1988)
- 21 J. M. Don MacElroy, K. Raghavan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(13) 1971-1987 (1991)
- 22 C. Marlière, F. Despetis, P. Etienne, T. Woignier, P. Dieudonné, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 148-153 (2001)
- 23 R. Zallen, "The physics of the amorphous solids". John Wiley & Sons. EEUU (1983)
- 24 J.D. Bernal, J. Manson, *Nature* 188, 910 (1960)
- 25 G.D. Scott, *Nature* 188, 908 (1960)
- 26 J. Rodríguez Ortega. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz (1996)
- 27 A. Zinchenko. *Journal of Computational Physics* 114, 298-307 (1994)
- 28 A. Kansal, S. Torquato, F. H. Stillinger. *Journal of Chemical Physics* 117(18) 8212-8218 (2002)
- 29 J. Rodríguez-Ortega, L. Esquivias, *J.Sol-Gel Sci. and Tech.* 8, 117-123 (1997)
- 30 K. Yamahara, K. Okazaki. *Fluid Phase Equilibria* 144, 449-459 (1998)
- 31 S. Gavalda, K. E. Gubbins, Y. Hanzawa, K. Kaneko, K. T. Thomson. *Langmuir* 18, 2141-2151 (2002)
- 32 L. Gelb, K. E. Gubbins. *Langmuir* 15, 305-308 (1999)
- 33 L. Gelb, K. E. Gubbins, *Langmuir* 14, 2097-2111 (1998)
- 34 A. Hasmy, R. Jullien. *J. Non-Cryst. Solids* 186, 342-348 (1995)
- 35 A. Emmerling, J. Fricke. *J.Sol-Gel Sci. and Tech.* 8, 781-788 (1997)
- 36 M. Grzegorzczak, M. Rybaczuk, K. Maruszewsky. *Chaos, Solitons & Fractals* 19, 1003-1011 (2004)
- 37 J. Gross, G. W. Scherer. *J.Sol-Gel Sci. and Tech.* 13, 957-960 (1998)
- 38 H. S. Ma, A. P. Roberts, J. H. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer. *J. Non-Cryst. Solids* 227, 127-141 (2000)
- 39 H.S. Ma, J. H. Prévost, G. W. Scherer. *Int. J. of Solids and Struct.* 39, 4605-4614 (2002)
- 40 H. S. Ma, J. H. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer. *J. Non-Cryst. Solids* 285, 216-221 (2001)
- 41 T. Woignier, F. Despetis, A. Alaoui, P. Etienne, J. Phalippou. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 19, 163-169 (2000)
- 42 A. P. Roberts, E. J. Garboczi. *Acta Materialia* 49, 189-197 (2001)
- 43 A. P. Roberts, E. J. Garboczi. *Journal of the Mechanics and Physics of the Solids* 50, 33-55 (2002).
- 44 A. Hasmy, R. Vacher, R. Jullien. *Physical Review B* 50(2) 1305-1308 (1994)
- 45 A. Hasmy, M. foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien. *J. Non-Cryst. Solids* 186, 118-130 (1995)
- 46 L. T. To, Z. H. Stachurski. *J. Non-Cryst. Solids* 333, 161-171 (2004)
- 47 Persistence Of Vision, [www.povray.com](http://www.povray.com). Última visita, 19-enero-2007
- 48 M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 194-200 (1992)
- 49 L. Esquivias, M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, F. L. Cumbreña, J. Zarzycki, in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, edited by D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich (John Wiley & Sons Inc. 1992) p315
- 50 G. D. Scott. *Nature* 194, 956-957 (1962)
- 51 G. Mason. *Nature* 217, 733-735 (1968)
- 52 F. Bellido Leandro, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz (1993)
- 53 A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien. *Phys. Rev. B* 50(9) 6006 (1994)
- 54 S. Blonsky, S. Garofalini, *J. Chem Phys.* 100, 2201-2205 (1996)
- 55 S. Gavalda, K. Kaneko, K. T. Thomson, K. E. Gubbins. *Colloids and Surfaces A* 187-188, 531-538 (2001)

<sup>56</sup> K. T. Thomsom, K. E. Gubbins, *Langmuir* 16, 5761-5773 (2000)

<sup>57</sup> J. Primera, A. Hasmy, T. Woignier, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 26, 671-675 (2003)

<sup>58</sup> J. Primera Ferrer, Tesis doctoral. Université Montpellier II (2002)

<sup>59</sup> <http://www.ubuntu.com>. Última visita: 29-enero-2007

<sup>60</sup> H. G. Yaworski, G. Craig, D. Roberts. Actas de *Transmission and Distribution Conference*, 15-20 Sept. 1996, 396-401 (IEEE, 1996)



## CAPÍTULO 5

# Resultados y discusión

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de las distintas técnicas de análisis utilizadas en el estudio de los aerogeles híbridos y reseñadas en los capítulos anteriores. Se acompañan de una discusión sobre los aspectos microestructurales de las muestras, tratando de alcanzar una explicación coherente de la evolución estructural debida al paulatino incremento del contenido orgánico. Finalmente, esta discusión se apoyará sobre los modelos estructurales que se presentan.

Comenzaremos con la exposición de los resultados de los estudios de la textura, cuya discusión se hará basándose en los experimentos de fisisorción de nitrógeno junto con imágenes de microscopía electrónica. Seguirán las pruebas mecánicas de compresión uniaxial, relajación viscoelástica y nanoindentación. En este último apartado, se han separado los ensayos de ciclos de carga y descarga de los ensayos de fluencia. Posteriormente se exponen los análisis de las curvas obtenidas en los experimentos de scattering de radiación a bajo ángulo en las muestras sin compresión, así como las obtenidas en las muestras sometidas a compresión uniaxial.

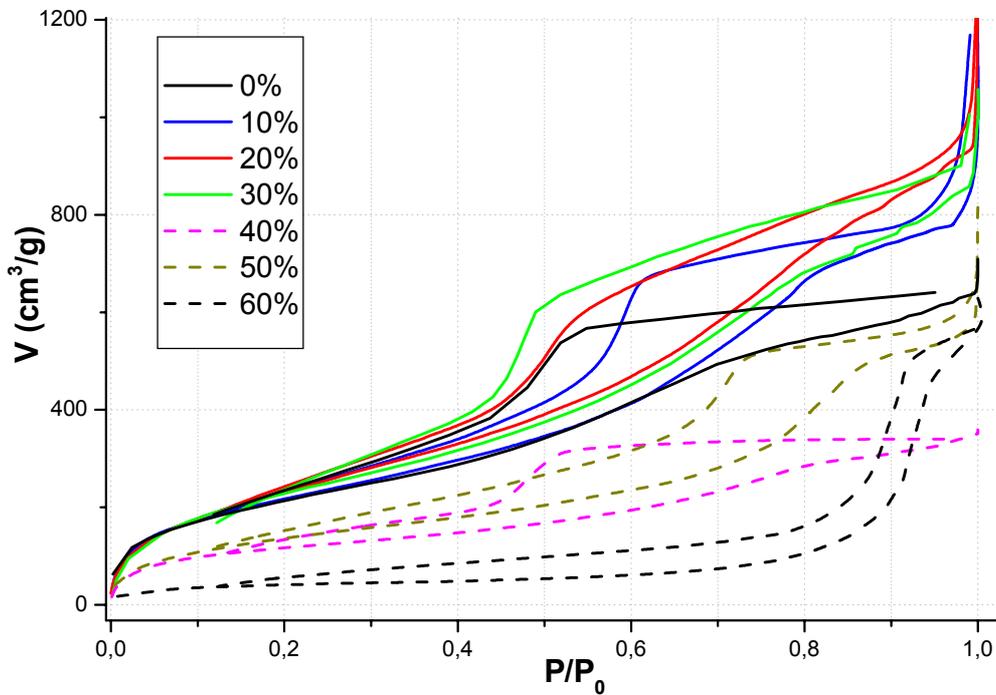
Por último, para cerrar este capítulo, se expondrán los resultados obtenidos mediante el modelado estructural de los aerogeles de sílice pura. Continuará una aplicación de estos modelos al estudio de las propiedades mecánicas de los aerogeles y la simulación de experimentos de scattering de radiación a bajo ángulo. Finalmente, se mostrarán los

primeros resultados obtenidos para los modelos estructurales de aerogeles híbridos, basados en una ampliación del propio algoritmo propuesto para los aerogeles inorgánicos.

## 1.- TEXTURA

### 1.1.- Fisisorción de nitrógeno

A continuación se muestran (Figura 1.1) las isothermas de fisisorción de nitrógeno a 77 K para una serie completa de aerogeles con distintas concentraciones de PDMS, desde el 0% en peso de contenido orgánico hasta el 60%.



**Figura 1.1.** Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K para distintos aerogeles híbridos con concentraciones de PDMS entre el 0% y el 60%. En cada ciclo, la rama inferior corresponde a la adsorción mientras que la rama superior corresponde a la desorción.

Según la clasificación de las isothermas de la IUPAC, estas curvas pueden englobarse en las del tipo IV, que corresponden a materiales mesoporosos en los que la adsorción se produce inicialmente por formación de multicapas y finalmente por condensación capilar.<sup>1</sup> También podemos observar que para bajas concentraciones de la fase orgánica, entre el 0% y el 30%, el tipo de curva es similar. Lo que sí se ve afectado por la creciente concentración de PDMS es el ciclo de histéresis pues aumenta con el contenido orgánico. En todos los casos

\* En adelante, mientras que no indique expresamente otra cosa, el porcentaje se refiere al contenido en peso de fase orgánica relativo al peso del contenido en sílice en el conjunto de la muestra.

tenemos formación de multicapas seguida de condensación capilar, pero la relevancia de cada uno de estos fenómenos va evolucionando. Vemos en la rama de desorción que el vaciado de los poros se produce a presiones cada vez menores, lo que está asociado, como veremos más adelante, con poros cada vez más pequeños.

Se observa que a partir del 40% cambia la forma del ciclo de histéresis indicando un aumento del tamaño y un cambio en la geometría del poro y, consecuentemente, un cambio cualitativo en la estructura del material. Esto viene a corroborar, según lo expuesto en otros trabajos sobre ormosiles,<sup>2</sup> que la concentración crítica a la que se produce un cambio de estructura en el material es precisamente el 40% de contenido en peso.

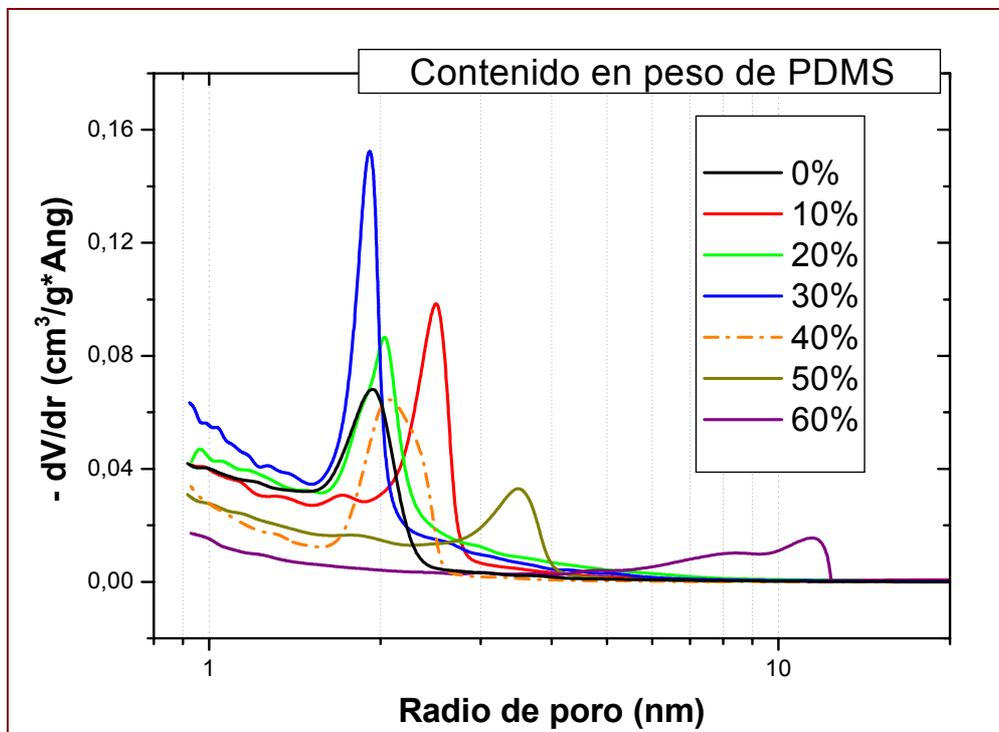
Sobre la forma del ciclo de histéresis podemos señalar que, para concentraciones bajas, se presentan ciclos del tipo H2 principalmente, con algunos rasgos de H1. El tipo H1 se asocia a poros generados en estructuras de partículas casi esféricas empaquetadas.<sup>1</sup> Este hecho confirma la descripción estructural del esqueleto de los aerogeles de sílice pura como nanopartículas esféricas de sílice empaquetadas al azar.<sup>3,4</sup> Por otro lado, los ciclos de tipo H2 se asocian a poros con formas cilíndricas y con formas de tintero (*ink bottle*). Estos espacios porosos son los que aparecen entre las cadenas orgánicas y el esqueleto. Es por ello por lo que, al aumentar el contenido orgánico, el tamaño de este tipo de poros se va reduciendo. Por otro lado, se observa en las curvas isotermas que la microporosidad del material no varía significativamente hasta el 30% de concentración orgánica, como indica el aumento de volumen para presiones relativas menores de 0.1.

En concentraciones intermedias (40%, 50%) observamos que se ha dado una transición de un tipo de textura a otra y que evoluciona hacia la estructura que resulta para concentraciones altas (60%). Se revela de este modo un cambio estructural, que pasa de ser una matriz de sílice porosa con cadenas incrustadas, a una matriz orgánica con agregados de sílice incrustados. Así, para la máxima concentración estudiada, el ciclo de histéresis cambia completamente hacia un tipo H4, también con rasgos de tipo H1. Las dos ramas caen paralelas (H1) y continúan paralelas en la zona de la meseta hasta presiones bajas (H4). En estas concentraciones tenemos completamente conformado el nuevo material, cuya matriz está formada por el polímero con agregados de sílice incrustados. Estos ciclos nos describen cómo debe ser la estructura de una matriz obtenida a partir de PDMS y TEOS: el tipo H4 se asocia a sistemas con poros de formas irregulares y una distribución de tamaños amplia. También se asocian estos ciclos a la presencia de poros en forma de rendija. Igualmente se asocia a esferas huecas, cuyas paredes están recubiertas de sílice mesoporosa. Es decir, que el

PDMS forma una matriz con poros grandes e irregulares, algunos en forma de rendija, entre los que se ubican agregados de sílice porosa formada por el TEOS.

a) Análisis de las curvas

Se han extraído los valores de los radios de poro de las muestras mediante el método BJH<sup>5</sup>. Si las curvas de tamaño de poro se observan detalladamente (Figura 1.2), vemos que el radio de los poros está en torno a los 2 nm para las muestras con contenido en fase orgánica menor que el 40%. Esto nos indica que el polímero se incorpora a la red del aerogel, pero no de forma que rellene o tapone los microporos, sino enlazado con la propia estructura mediante enlaces covalentes.



**Figura 1.2.** Curvas de distribución de tamaño de poro, obtenidas a partir del análisis de las curvas de fisisorción de los aerogeles. Las curvas han sido suavizadas por un spline.

En estas curvas puede comprobarse que la inclusión de un 10% de PDMS modifica ligeramente la estructura, dilatando los poros. Según aumentamos la cantidad de polímero orgánico desde el 10% al 30%, podemos constatar una leve disminución del radio de poro. Puede establecerse que el polímero se ubica en la superficie de la estructura de sílice porosa, – entre los agregados de sílice de varios nanómetros – reduciendo levemente de este modo el radio de los poros que se forman entre ellos. Según nos acercamos al 40%, ya se invierte la tendencia, para comenzar a aumentar el tamaño de poro con la concentración orgánica. Las cadenas forman dominios que expanden la estructura, generando poros mayores. Y ya, para

el 50% observamos un radio de 3.5 nm, lo que refleja el cambio estructural antes expresado, confirmándose al pasar al 60%, donde ya ha desaparecido la microporosidad típica del aerogel de sílice y pasamos a tener poros mayores de 10 nm con una distribución mucha más ancha. Se constata de este modo la transición entre dos tipos distintos de estructura.

Si representamos la superficie específica en función de la concentración de polímero (Figura 1.3) obtenida por el análisis BET<sup>6</sup> de las isothermas de adsorción, observamos de nuevo la misma tendencia, encontrando un salto para el 40% de fase orgánica. La desaparición paulatina de la microporosidad reduce la superficie específica, que pasa de valores entre los 800-1000 m<sup>2</sup>/g, típica de los aerogeles de sílice pura y que se conserva también en los materiales de baja proporción orgánica (10% - 30%), a valores mucho menores, del orden de 100-200 m<sup>2</sup>/g para el aerogel del 60%. En la zona intermedia (40%, 50%) nos encontramos en la zona de transición entre un material cuya matriz es sílice y contiene cadenas orgánicas incrustadas en la estructura (10% - 30%) y un material de matriz polimérica con incrustaciones de cúmulos de sílice (60%).

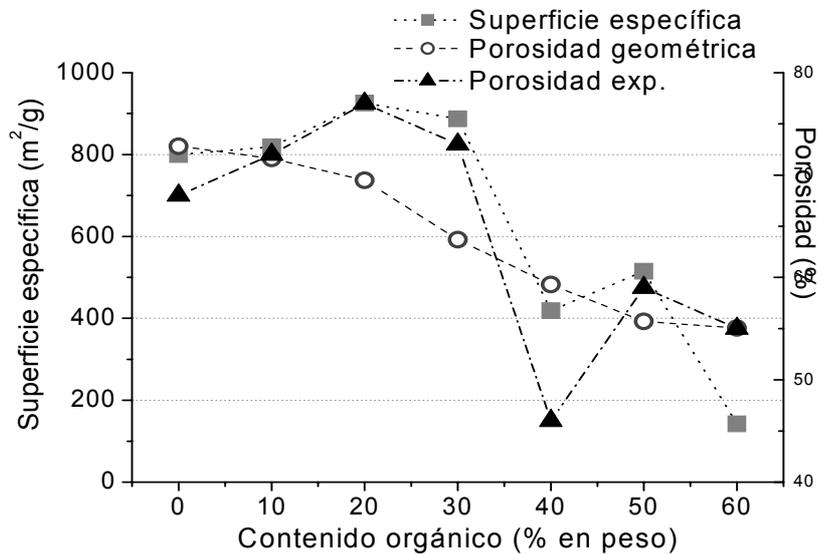


Figura 1.3. Comparativa entre la porosidad geométrica y la experimental (Tabla 1.1) y la superficie específica de los aerogeles de la serie.

Analizando la curva de fisisorción podemos obtener además el volumen poroso específico. Por otro lado, es posible obtener la densidad de las muestras por la medida de sus dimensiones y masa (densidad geométrica) y, por otro lado, también calcular la densidad conocido su volumen poroso admitiendo que el esqueleto inorgánico está formado por sílice de densidad 2.09 g/cm<sup>3</sup> y la densidad de la fase orgánica es 0.98 g/cm<sup>3</sup>. Así, la densidad del esqueleto se obtiene como la media ponderada de estos valores. De la suma del volumen poroso y el inverso de la densidad del esqueleto resulta el volumen específico de la muestra total, cuyo inverso es la densidad experimental aparente. Es decir:

$$\frac{1}{\rho_a} = V_p + \frac{1}{\rho_{sk}} \quad [1]$$

Para el cálculo de la porosidad, se consideran las relaciones entre volumen específico y densidad de la muestra (ecuaciones [2] y [3], capítulo 1) deduciéndose la relación  $P=1-\rho/\rho_{esqueleto}$  de la que obtenemos los valores expuestos en la tabla 1.1. Para todas las muestras, se ha considerado la densidad geométrica, excepto para la PDMS60 de la que no disponemos de esa información, en cuyo caso hemos utilizado la densidad experimental. El radio de la partícula es una estimación hecha a partir del valor de la superficie específica, considerando que la estructura está formada por partículas esféricas aisladas de densidad igual a la densidad del esqueleto.

MUESTRA	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$R_p$ (nm)	$R_{\text{part}}$ (nm)	$\rho_{\text{sk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{geom}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$P_{\text{geom}}$ (%)	$\rho_{\text{exp}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$P_{\text{exp}}$ (%)
PDMS0	0.99	800	1.97	1.8	2.09	0.598	73	0.681	68
PDMS10	1.31	819	2.5	1.9	1.979	0.562	72	0.551	72
PDMS20	1.79	926	2.0	1.7	1.868	0.570	69	0.430	77
PDMS30	1.51	887	1.9	1.9	1.757	0.638	64	0.481	73
PDMS40	0.51	419	2.0	4.3	1.646	0.670	59	0.895	46
PDMS50	0.93	515	3.5	3.8	1.535	0.680	56	0.632	59
PDMS60	0.86	142	12.0	14.8	1.424	-	-	0.640	55

**Tabla 1.1.** Valores del volumen poroso  $V_p$ , superficie específica  $S$  obtenida por el análisis BET, radios de poro  $R_p$  y de partícula  $R_{\text{part}}$ , obtenidos por el método BJH y a partir de la superficie específica, respectivamente; densidad del esqueleto obtenida como media ponderada  $\rho_{\text{sk}}$ , densidad geométrica  $\rho_{\text{geom}}$  y porosidad geométrica  $P_{\text{geom}}$ , calculada a partir de la densidad geométrica. Finalmente, densidad experimental  $\rho_{\text{exp}}$  obtenida a partir de la ecuación [1] y la porosidad correspondiente  $P_{\text{exp}}$ .

En general, podemos confirmar que los valores se presentan en dos grupos, por un lado los valores correspondientes a las muestras de bajo contenido orgánico (10% - 30%) y por otro las de alto. Por ejemplo, en el caso de la porosidad (Figura 1.3), se comprueba que obtenemos valores muy similares entre sí y similares a la muestra inorgánica en las muestras de menos del 30% de PDMS, es decir, estos aerogeles mantienen una matriz con muchos poros que no quedan taponados ni ocultos tras la incorporación de las cadenas orgánicas a la estructura. Mientras que, para más del 30% de PDMS, vemos como la porosidad se reduce paulatinamente, lo que revela que las cadenas orgánicas van formando una matriz que oculta la porosidad de los agregados de sílice.

Si observamos la evolución del volumen poroso (Figura 1.4), éste aumenta para poco contenido orgánico y decae bruscamente a partir del 40%. Esto nos indica que, al añadir la fase orgánica en una estructura mientras se mantiene la porosidad constante, se provoca un aumento del volumen poroso específico porque disminuye la masa del esqueleto debido

a que la fase orgánica es menos densa que la inorgánica. Para contenidos superiores al 30%, el aerogel presenta ya la estructura menos porosa, con lo que el volumen poroso desciende bruscamente. Por otro lado, si estudiamos la evolución de las densidades geométrica y experimental (Figura 1.4), vemos que se reproduce de nuevo el cambio de estructura al superar el 30% de PDMS. En cuanto a las diferencias entre ellas, podemos comprobar que si la densidad geométrica considera todo el espacio poroso, el menor valor de ésta respecto de los calculados por fisisorción, debe ser debido a posibles desviaciones de una forma cilíndrica perfecta. Con todo, se obtienen valores comparables entre ellas, exceptuando el valor de la muestra PDMS40, cuyo contenido relativo de fase orgánica parece crítico al producirse la transición entre los dos tipos de estructura.

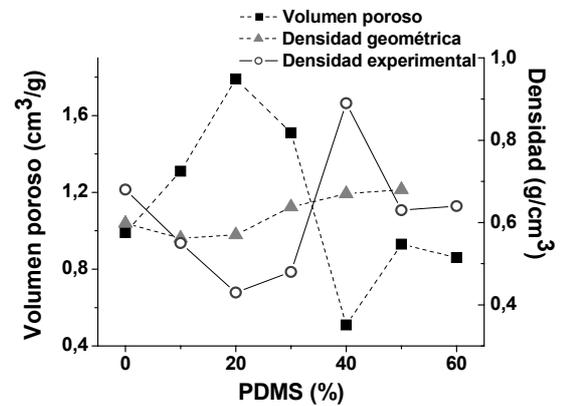
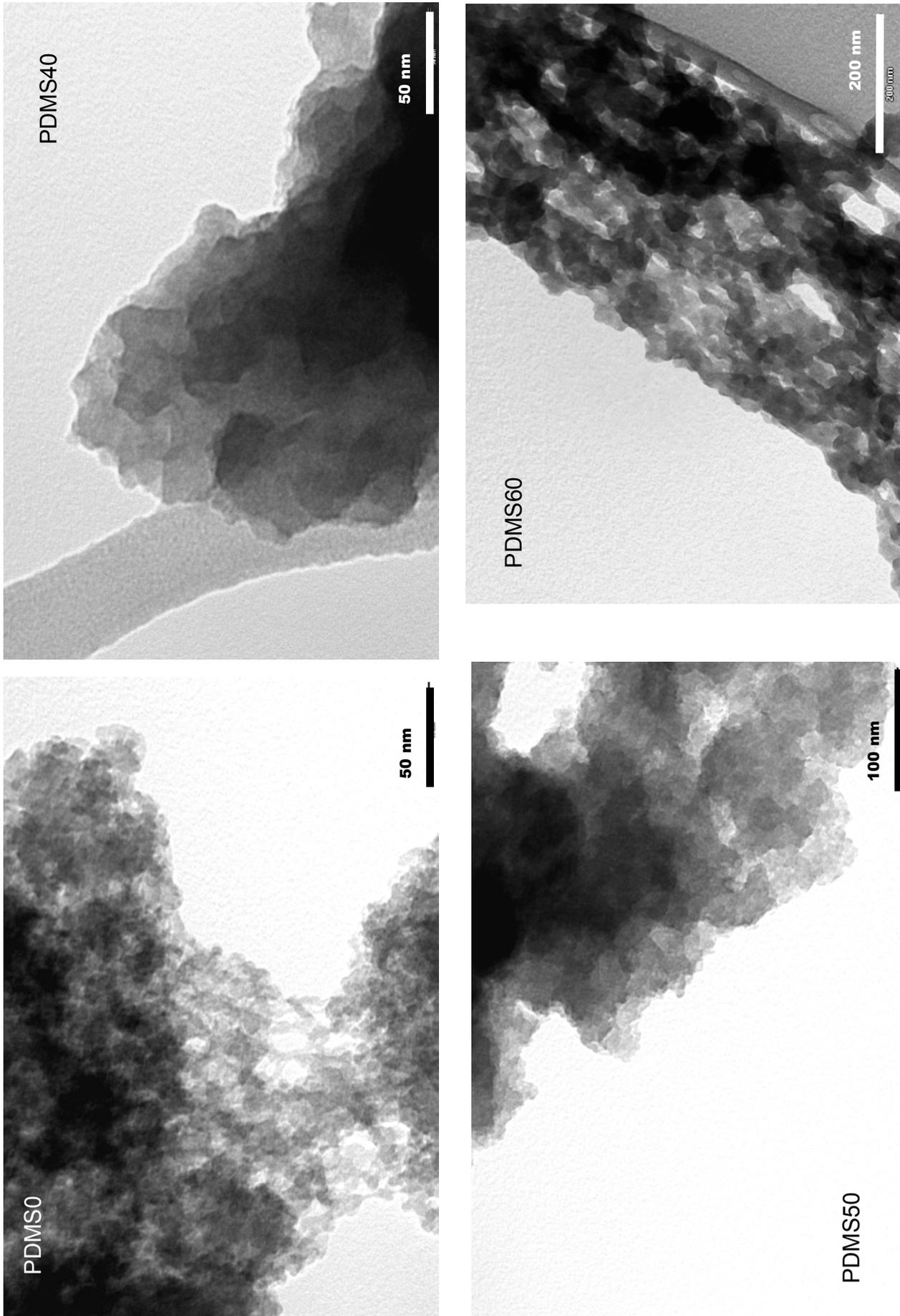


Figura 1.4. Volumen poroso y densidades geométrica y experimental de los aerogel híbridos.

Por último, con respecto a los radios de partículas calculados, hay que tener en cuenta que la estructura no está formada por partículas esféricas macizas de densidad homogénea, ni tampoco están aisladas, por lo que hay que interpretar estos valores como unas distancias características de la estructura. Además, teniendo en cuenta que el solapamiento entre partículas oculta cierta cantidad de superficie, estos valores estarán ligeramente sobrevalorados. A pesar de esto, podemos comprobar como estos tamaños característicos nos revelan el cambio estructural citado, es decir, pasamos de tener elementos estructurales del orden de 2 nm ([PDMS]<40%) a una estructura formada por elementos de más de 10 nm ([PDMS]=60%).

## 1.2. Microscopía electrónica de transmisión

A continuación se muestran una serie de imágenes obtenidas sobre los aerogel de la serie de PDMS para diversos contenidos en peso. A la vista de las microfotografías, se pueden confirmar una serie de aspectos que ya anticipábamos anteriormente tras el estudio de las isothermas de adsorción/desorción.



**Figura 1.5.** Micrografías de los distintos aerogeles: arriba izquierda PDMS0; arriba derecha, PDMS40; abajo izquierda, PDMS50 y abajo derecha, PDMS60. Las barras en las figuras indican la escala de cada imagen.

El aerogel sin PDMS (0% de componente orgánico) muestra un paisaje conocido (Figura 1.5), similar al que puede encontrarse en la bibliografía<sup>7,8</sup> en los estudios sobre los sonogeles. Podemos observar los agregados de partículas, formando cúmulos de diversos tamaños, pero que guardan cierta ordenación a distintos niveles, a distintas escalas de tamaños. Esto es lo que viene describiéndose como el carácter jerárquico de las agrupaciones de partículas de sílice que forman el aerogel de sílice pura. Esferas de sílice de diámetros del orden del nanómetro se empaquetan al azar formando agregados esféricos, dejando cierto espacio poroso entre ellas. Estas partículas a su vez forman otros agregados de tamaños superiores, y así sucesivamente, formando esas nubes desordenadas. Otro aspecto que revela la imagen es la homogeneidad en la distribución de los agregados de las partículas, proceso favorecido por la aplicación de los ultrasonidos en el proceso de síntesis de los aerogeles.<sup>9</sup>

En cuanto a los aerogeles híbridos, según aumenta la cantidad de PDMS, los contornos se encuentran más suavizados, es decir, las muestras van perdiendo esa textura típica de pequeñas esferas empaquetadas al azar, hasta que a partir de cierta proporción, que ronda el 40% en peso, se pierde la diferenciación de los elementos estructurales más pequeños al mismo tiempo que desaparecen los agregados de partículas. Esto corresponde a la desaparición de la microporosidad. Se observan estos detalles en la serie de micrografías de aerogeles híbridos. Claramente, para las muestras PDMS40 y PDMS50, el material ha perdido esa textura particulada a escala submicrométrica presente en la muestra PDMS0. El polímero orgánico ha formado un entramado continuo en el que se hayan incrustados agregados de sílice porosa. Es el punto en el que la matriz del aerogel está formada por el PDMS, relegando a la sílice al papel de fase incrustada. Además, también puede constatar la homogeneidad de la muestra en las escalas de tamaños en las que estamos trabajando.

Un mayor contenido polimérico condiciona la creación de la red, otorgándole ciertas direcciones privilegiadas, tal y como puede verse claramente en la muestra PDMS60 (Figura 1.5). La fase orgánica forma la matriz del material, confiriéndole un aspecto filamentoso típico de los materiales poliméricos. La textura particulada típica de la sílice formada a partir del TEOS es inapreciable, dado que los pocos agregados de sílice porosa se encuentran completamente empotrados entre los cúmulos orgánicos. Se observa también que, debido a ese crecimiento direccional, se forman ranuras en el material, poros alargados del orden de pocos nanómetros, tal y como revelaba el análisis de los ciclos de histéresis de la isoterma correspondiente en esta muestra.

## **2.- PROPIEDADES MECÁNICAS**

Los ensayos mecánicos realizados han sido ensayos de compresión uniaxial y de ruptura, de cara a obtener los valores del módulo de Young y de la carga de ruptura. Además, se han realizado ensayos de relajación viscoelástica. También se presentan resultados correspondientes a ensayos de nanoindentación, de ensayos de ciclos de carga y descarga y de ensayos de fluencia, que nos dan información de la respuesta mecánica a nivel local, así como valores del módulo de Young relativo y de la dureza.

### **2.1.- Ensayos de compresión uniaxial: módulo de Young y carga de ruptura**

Los resultados de los ensayos de compresión uniaxial son muy sensibles a posibles defectos en las muestras,<sup>10</sup> tales como fisuras, falta de paralelismo entre las caras, que éstas no estén bien cortadas o pulidas, o que no sean perfectamente planas. Por todo ello, estos resultados suelen venir por regla general con una gran polidispersidad, por lo que para obtener resultados fiables es necesario un gran número de ensayos. Por ello, se puede afirmar que las medidas de propiedades mecánicas aquí presentadas carecen de la estadística necesaria para establecer afirmaciones cuantitativas precisas. Sin embargo, estos estudios constituyen un análisis cualitativo a las propiedades mecánicas y un acercamiento a la caracterización cuantitativa de estas muestras.

Las curvas esfuerzo-deformación (Figura 2.1) en compresión uniaxial muestran, en términos generales, un aumento de la carga de ruptura con el contenido de fase orgánica. Este parámetro alcanza en su máximo valor, casi 4 veces más que el del aerogel de sílice pura, dando un salto muy pronunciado al alcanzar el 20% en la concentración. Como primer elemento a destacar, esto significa que la fase orgánica provoca un reforzamiento importante del material.

Observando detalladamente la respuesta del material al paulatino incremento de la carga se comprueba que hay un cambio en el carácter de las muestras. Se pueden observar dos comportamientos distintos, para concentraciones menores y mayores que el 40%.

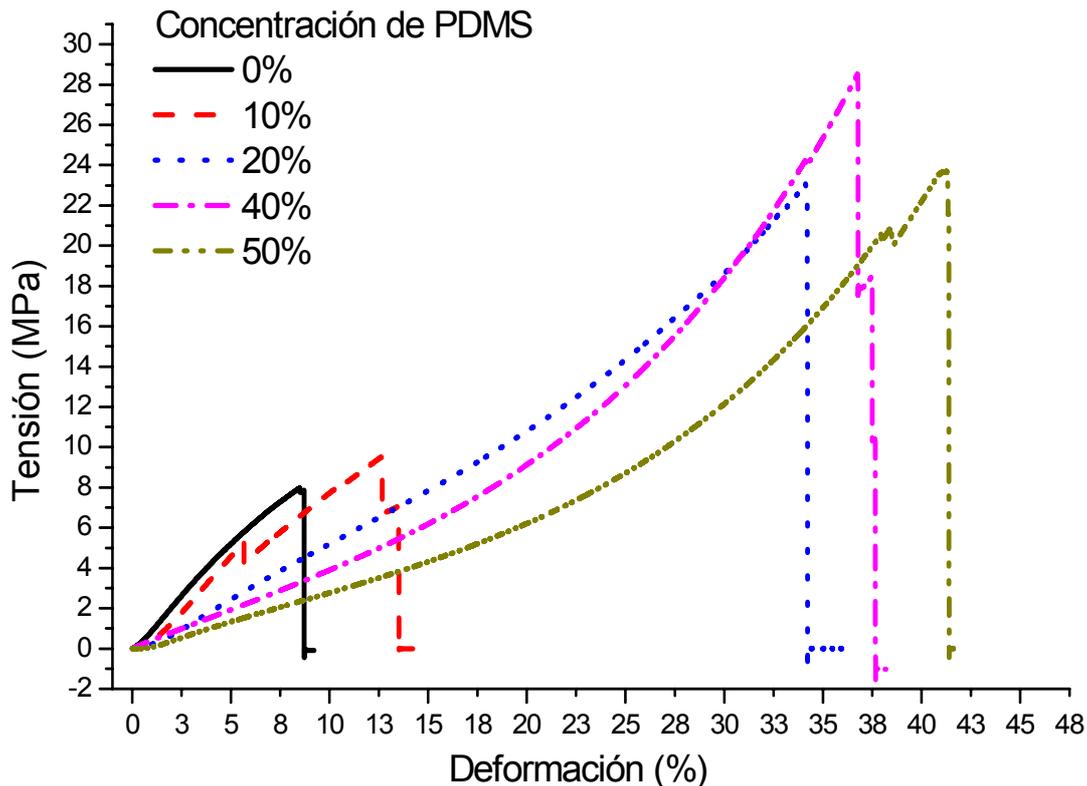


Figura 2.1. Ensayos de fractura para la serie PDMS

A bajas concentraciones (0%, 10%) tenemos curvas convexas, que empiezan con una pendiente pronunciada y que rompen a baja deformación, típico de un material frágil y quebradizo. En la muestra del 20% de PDMS podemos observar al comienzo del proceso la misma respuesta convexa, que desaparece a partir de deformaciones del 18%. A esta deformación aparece un punto de inflexión, desvelando cambios a escala microscópica que se reflejan en la respuesta a escala macroscópica. Por el contrario, ya en el 40% de deformación observamos cómo la curva es cóncava y aumenta su pendiente en función de la carga creciente. Esto no es más que el reflejo mecánico del cambio estructural que ocurre en el material para estas concentraciones. Es decir, se observa en las propiedades mecánicas un cambio en la respuesta del material, pasando de un comportamiento rígido y frágil a un comportamiento elastomérico, típico de los polímeros. Por lo tanto, a concentraciones bajas, la responsable de la respuesta mecánica del material es la matriz de TEOS y continúa de este modo hasta el 40% en peso de fase orgánica. Para el 40% o más, las cadenas orgánicas forman la parte principal de la estructura y son las primeras en responder a la aplicación de la carga, hasta las regiones del 15%-20% de deformación, donde ya aparece la respuesta de la fase más rígida, aumentando la pendiente de la curva.

Conviene resaltar además el incremento de la resistencia del material que se produce al alcanzar un 20%, porque las cadenas poliméricas juegan ya un papel importante en la cohesión del material permitiendo una mayor deformación sin fractura del bloque. Es decir, si para deformaciones menores del 10% la estructura de sílice quiebra, con un 20% de contenido orgánico hay suficientes cadenas para mantener el sistema cohesionado. Y a partir de este momento es cuando la fase orgánica toma la responsabilidad de responder ante la carga mecánica. Los valores de las propiedades mecánicas de estas muestras extraídas de las curvas de la figura 2.1 se pueden consultar en la siguiente tabla.

PDMS (wt. %)	Carga Máx. (N)	Tensión de fractura (MPa)	Deformación max. (%)	Módulo de Young (MPa)
0	391	8.0	8.4	113.8
10	444	9.6	13.4	105.7
20	1159	23.1	34.7	55.1
40	1508	28.6	36.8	41.5
50	1252	23.7	42.9	39.4

Tabla 2.1. Características mecánicas de la serie de aerogeles híbridos con PDMS.

Se puede comprobar que momentos antes de la fractura de las muestras PDMS20, PDMS40 y PDMS50, la pendiente de la curva alcanza valores muy similares al propio módulo de Young de la muestra inorgánica, indicando que una vez se ha completado el plegado de las cadenas poliméricas, entran en juego otros procesos de respuesta ante la compresión, como la compresión de la fase inorgánica, además de otros procesos de recolocación de la fase orgánica entre los poros de la estructura.

Si analizamos la compresión de la cadena de PDMS, la primera respuesta de esta cadena es el plegado de los enlaces Si - O - Si (Figura 2.2) cuyo ángulo inicialmente<sup>2</sup> es 150°. Si consideramos, por otro lado, que la distancia Si - O es de 0.16 nm y que el radio covalente del Si es de 0.11 nm, podemos plantear que la compresión máxima debida al plegado de las cadenas se alcanzará cuando los átomos de silicio entren en "contacto". Es decir, cuando su distancia se la suma de sus radios covalentes, 0.22 nm. Con esto, el ángulo de compresión máxima calculado es 88°, lo que nos indica que la deformación máxima de este triángulo Si - O - Si es de un 28%. Esta deformación

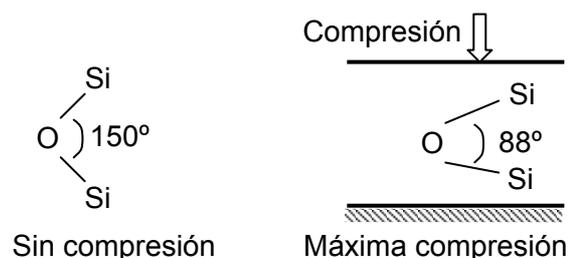


Figura 2.2. Esquema del plegado de las cadenas del polidimetilsiloxano.

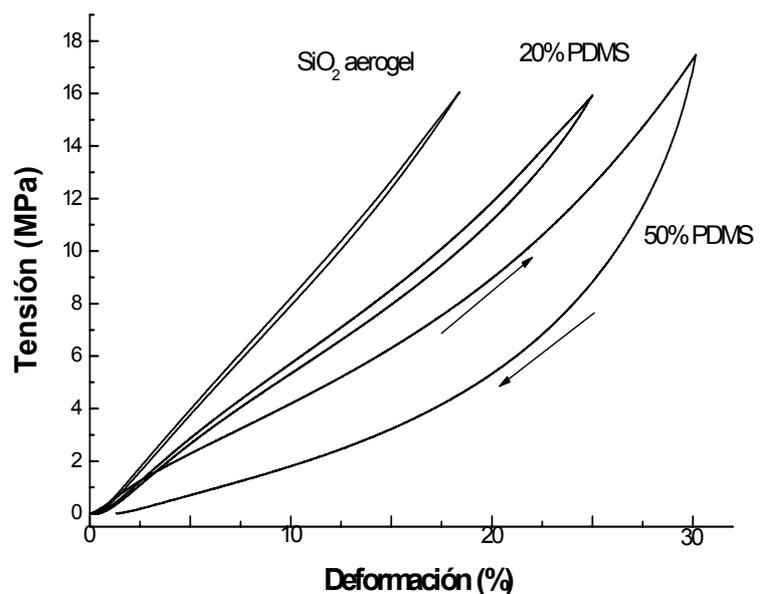
máxima del plegado confirma la idea de que el cambio de pendiente observado en las muestras de alto contenido orgánico en la figura 2.1 en torno al 20% de deformación se produce porque, una vez las cadenas se han plegado al máximo, entran en juego otros mecanismos de respuesta a la compresión uniaxial.

Como consecuencia natural de la inclusión en la estructura de las cadenas orgánicas, mucho más dóciles que el esqueleto de sílice, el módulo de Young se reduce casi en un orden de magnitud, dependiendo del contenido de PDMS. Esto, por otro lado, supone que controlando la cantidad de polímero orgánico incrustado podemos ajustar el módulo de Young del aerogel.

*b) Ensayos de compresión uniaxial: ciclos de carga y descarga*

De las curvas de fuerza aplicada frente al desplazamiento provocado, además de determinarse el módulo de Young, puede calcularse la energía almacenada en el material durante la carga a través del área encerrada en dichos ciclos de histéresis. En estos ensayos lo más significativo es la aparición de ciclos de histéresis.

En la figura 2.3 podemos comparar el comportamiento de los aerogeles de sílice pura con los aerogeles híbridos en este tipo de pruebas. Vemos que la respuesta del aerogel de sílice pura es típica de un material frágil, elástico y rígido, y no presenta ciclo de histéresis. En la muestra PDMS20, tal y como se observaba en los ensayos de fractura, ya se observa un cambio cualitativo, apareciendo un comportamiento elastomérico acompañado de un pequeño ciclo de histéresis. Las cadenas poliméricas ya juegan un papel relevante en la respuesta del material respondiendo ante la presión mecánica, y acumulando cierta energía debida a torsiones y recolocaciones de las cadenas,



**Figura 2.3.** Comparativa de distintos ensayos de ciclos de carga y descarga. En cada ciclo, la rama superior representa el proceso de carga (flecha hacia arriba) y la rama inferior, el de descarga (flecha hacia abajo).

energía que es devuelta al entorno dado que la recuperación del material tras la desaparición de la carga es total. Según aumentamos el contenido en polímero, aumenta el área del ciclo de histéresis y tenemos como respuesta al ensayo curvas con la forma característica de los elastómeros.

La aparición de los ciclos de histéresis representa la acumulación de energía en el material sometido a deformación. En la tabla 2.2 se muestran estas energías para una serie de aerogeles híbridos. Se observa cómo aumenta en más de un orden de magnitud, desde los 0,06 J/g del aerogel de sílice hasta los 1.26 J/g para el aerogel de 50% de PDMS, lo que indica la energía del plegado, entrecruzamiento y recolocación de las cadenas poliméricas forzado por la compresión.

Los aerogeles híbridos de alto contenido orgánico tienen módulos de Young mucho mayores que los elastómeros puros. Sin embargo, la forma de la curva corresponde a la habitual en los elastómeros, es decir, su módulo de Young varía con la deformación, por lo que la gráfica esfuerzo-deformación no es lineal. Mientras que por otro lado, los aerogeles de sílice pura son materiales mucho más resistentes a la deformación, con una gran pendiente en la curva de respuesta. Según añadimos cierta cantidad de polímero, éste se incorpora a la estructura del sólido, confiriéndole mayor elasticidad, lo que se traduce en una mayor deformación a un mismo esfuerzo, y por otro lado, otorgan mayor resistencia a la fractura. Estos precursores de la silicona integrados en la microestructura del aerogel otorgan características elastoméricas a nuestros sólidos según aumenta su presencia en la red.

Otra de las características añadidas que poseen estos aerogeles con fase orgánica es la capacidad de recuperación, lo que se traduce en buena reproducibilidad de las curvas. En los ensayos de carga y descarga para una misma muestra, a carga máxima creciente (Figura 2.4, izquierda) se observa cómo el ciclo de histéresis va aumentando a medida que aumenta la carga máxima del ciclo, pero pasando siempre por los mismos puntos, es decir, presentando un comportamiento idéntico en cada ciclo. Conforme aumentamos la carga sobre las cadenas poliméricas, éstas se entrecruzan cada vez más, aumentando la energía acumulada en el sistema que posteriormente se libera en el proceso de descarga. La presencia de los ciclos de histéresis refleja un proceso de acomodación reversible de las cadenas, es

<b>Energía del ciclo de histéresis</b>	
Aerogel de sílice (0%)	0.06 J/g
20% PDMS	0.21 J/g
50% PDMS	1.26 J/g

**Tabla 2.2.** Valores de las energías almacenadas en las muestras en los ciclos de carga y descarga.

decir, un proceso de relajación viscoelástica. Por otro lado, si evaluamos la energía encerrada en los ciclos de histéresis de las curvas de la muestra en función de la carga máxima aplicada (Figura 2.4, derecha) comprobamos que el material acumula una cantidad de energía proporcional a esta carga máxima, lo que nos da pie a plantear que los aerogeles híbridos presentan un carácter de viscosidad lineal.

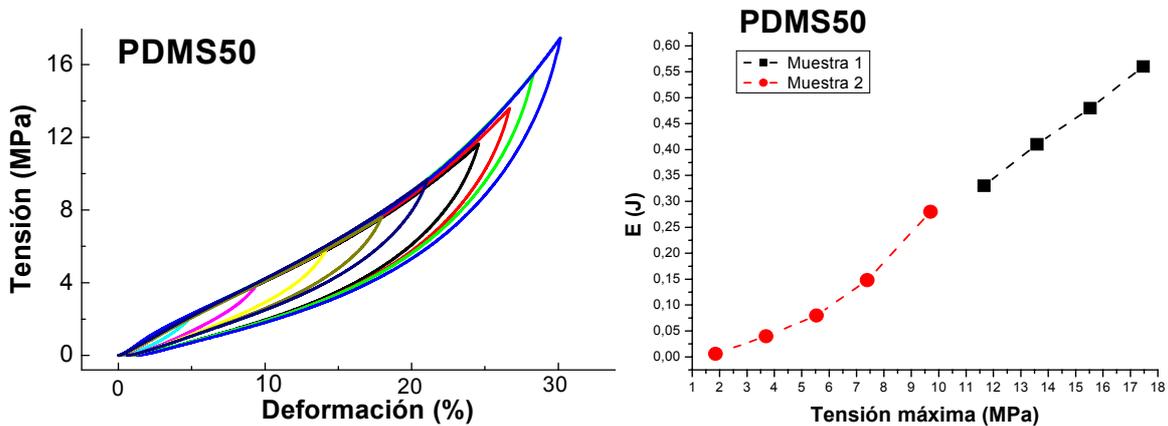


Figura 2.4. Izquierda: ciclos de carga y descarga para dos muestras de PDMS50 a carga máxima creciente. Derecha: Energías de los ciclos de histéresis de los ensayos de carga y descarga.

### c) Ensayos de relajación viscoelástica

En este ensayo, el esfuerzo necesario para mantener una deformación constante se mide en función del tiempo. Este esfuerzo disminuye debido al fenómeno de relajación que ocurre dentro del material y que tratamos de estudiar. Las medidas del módulo de relajación  $E_R(t)$  de diversos ensayos de relajación viscoelástica para distintas concentraciones relativas de la fase orgánica se muestran en la figura 2.5.

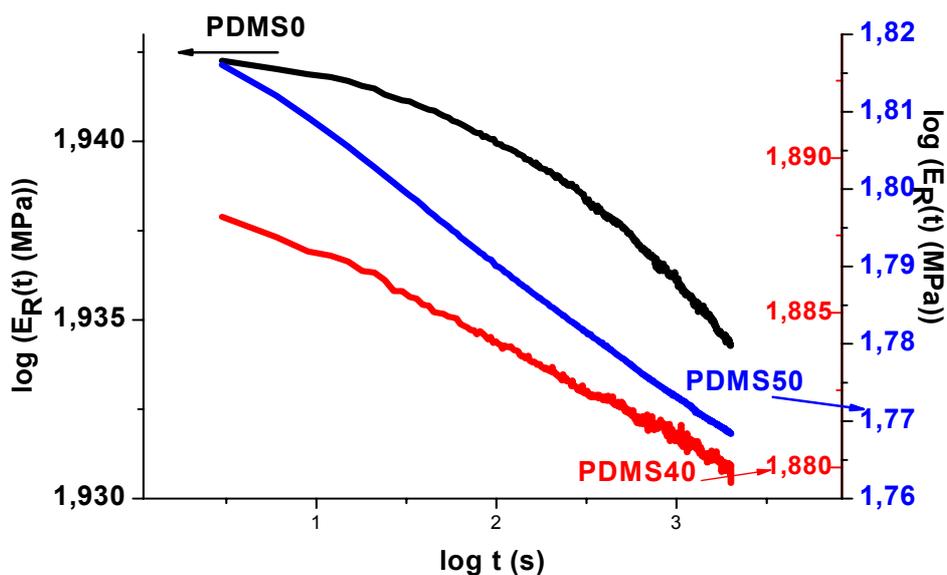


Figura 2.5. Módulo de relajación viscoelástica de varias muestras.

Se observa cómo el módulo de relajación de las muestras varía significativamente en función del contenido orgánico. De un comportamiento no lineal en la representación log-log para el aerogel inorgánico, pasamos a un comportamiento con dos pendientes bien definidas para la muestra con mayor contenido orgánico (PDMS50). Es decir, el módulo de relajación presenta un comportamiento biexponencial que puede relacionarse con la existencia de dos mecanismos distintos de respuesta. La muestra PDMS40 presenta un estado de transición entre los dos comportamientos citados, con un comportamiento igualmente biexponencial, pero con una tenue diferencia entre estas dos pendientes. Se ven reflejados de este modo dos mecanismos de respuesta en las muestras híbridas ante la compresión: el plegado y el aumento del entrecruzamiento de las cadenas por un lado, y por otro la acomodación de dichas cadenas y los de agregados de sílice a la nueva situación. Se pone de manifiesto igualmente un descenso en los valores del módulo de relajación  $E_R$  que pasa de los 88 MPa en el instante inicial para la muestra inorgánica, a los 65 MPa para la muestra PDMS50. Esto revela que aumenta la facilidad a mantener una deformación dada gracias a la flexibilidad que aporta las cadenas a la estructura.

### 2.2.- Nanoindentación

Antes de presentar los resultados correspondientes a los ensayos de nanoindentación, conviene comprobar que ciertos parámetros del experimento no afectan a los valores de las propiedades del material. Uno de estos parámetros que puede afectar a los resultados es el de la velocidad de carga. Para eliminar cualquier duda sobre la influencia de esta variable, realizamos una serie de ensayos a distintas velocidades en una de las muestras de la serie.

En la figura 2.6 se presenta un estudio de los valores de la dureza  $H$  y el módulo relativo  $E_r$ , los parámetros más relevantes en nuestro estudio, en función de la velocidad de carga. A la vista de los resultados podemos confiar en que la influencia de la velocidad en los valores obtenidos de las diversas magnitudes es despreciable. Por lo tanto, para escoger la

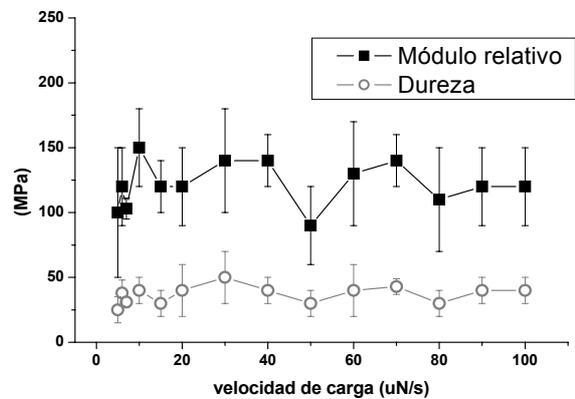
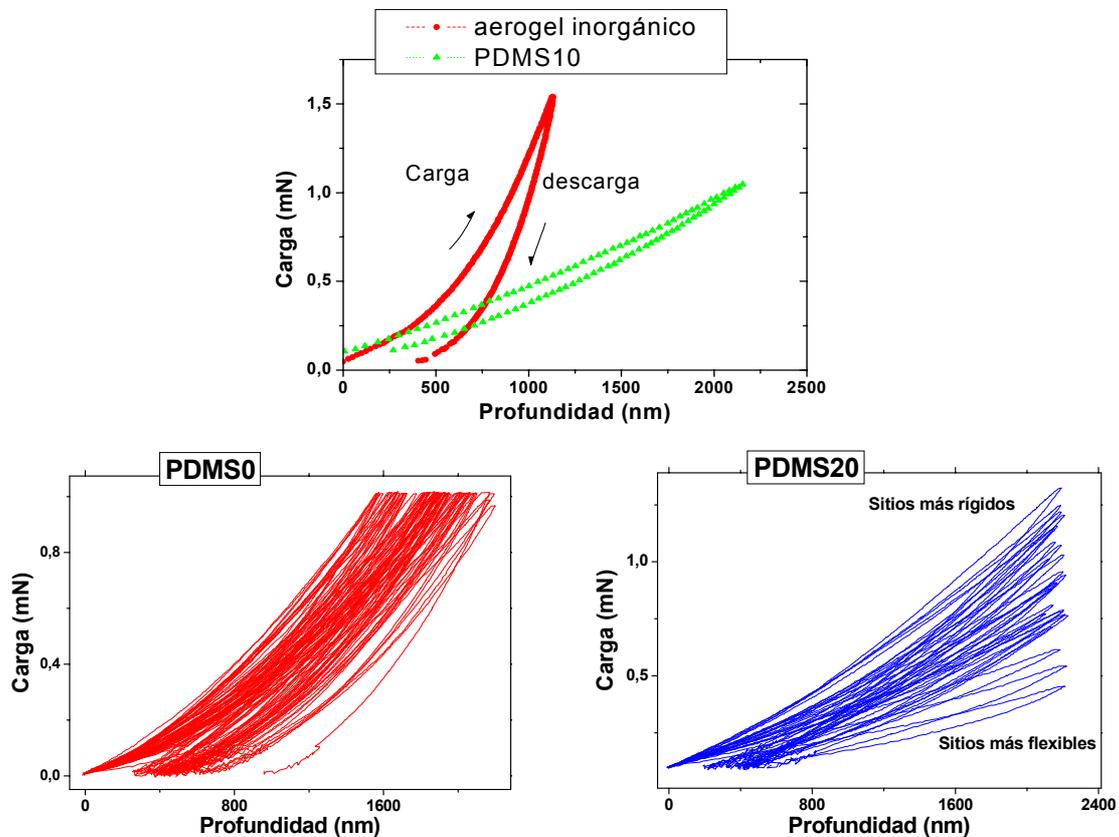


Figura 2.6. Influencia en el Módulo relativo y en la dureza de la velocidad de carga

velocidad apropiada se procuró encontrar un punto de equilibrio entre tener una buena definición de las curvas y que se realicen los experimentos en tiempos razonablemente cortos. La velocidad de carga escogida para los ensayos fue de 0.05 mN/s.

a) Ciclos de carga y descarga

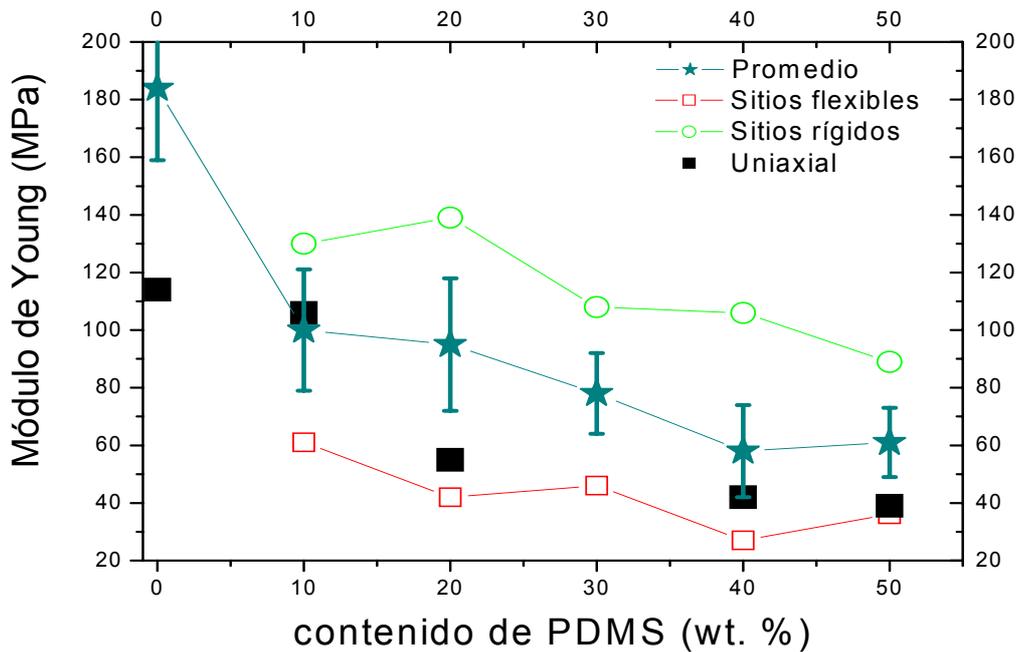
Si comparamos las curvas obtenidas en ensayos sobre muestras inorgánicas e híbridas (Figura 2.7, arriba) se aprecia claramente el efecto de la incorporación de la fase orgánica al material. En estos ensayos de nanoindentación en los que estudiamos el comportamiento mecánico a nivel local, se comprueba que la muestra híbrida es mucho más dócil a la acción del indentador que la muestra inorgánica. La forma de la curva también cambia: el aerogel inorgánico presenta una primera zona de baja pendiente para, pasada una cierta profundidad, mostrar mayor rigidez. Mientras que para el aerogel híbrido PDMS10 se comprueba que la respuesta es más constante, perdiendo rigidez, y que recupera casi por completo toda la profundidad indentada, en comparación con la muestra del aerogel inorgánico, donde aparece una pequeña pero significativa huella residual o deformación plástica.



**Figura 2.7.** Arriba: comparativa entre dos indentaciones, una en una muestra inorgánica y otra en una muestra híbrida. Abajo: series de 25 indentaciones sobre dos muestras, una inorgánica (izquierda) y otra orgánica (derecha) en la que el conjunto de curvas resultantes se muestra como un abanico. En cada ciclo, la rama superior corresponde a la curva de carga (flecha hacia arriba en la gráfica superior), mientras que la rama inferior corresponde a la curva de descarga (flecha hacia abajo).

Los resultados obtenidos en las distintas series de nanoindentaciones realizadas sobre los aerogeles híbridos se muestran como un abanico (por ejemplo muestra PDMS20, Figura 2.7 abajo derecha) en contraste con las curvas obtenidas de la muestra PDMS0 (Figura 2.7, abajo izquierda). La forma de las curvas depende de la rigidez y de la dureza de los sitios de indentación, y esta cualidad puede depender fundamentalmente de dos aspectos: la concentración local relativa de polímero y sílice en el punto de indentación, o de la rugosidad de la superficie. Además, en la muestra híbrida se presentan las curvas como un conjunto abierto en forma de abanico, desde las indentaciones realizadas en sitios más rígidos frente a las realizadas en sitios más flexibles, mientras que las curvas realizadas en la muestra inorgánica presentan mayor paralelismo, mayor regularidad.

Si para cada muestra estudiamos las propiedades mecánicas<sup>11</sup> considerando independientemente las curvas realizadas en los sitios más rígidos por un lado, el promedio total, y las realizadas en los sitios más flexibles por otro, obtenemos los resultados que se presentan en la figura 2.8.



**Figura 2.8.** Valores del módulo relativo promedio y analizado por sitios selectivos. Se muestra el promedio de las zonas más rígidas y de las zonas menos rígidas. Igualmente se muestran los valores del módulo de Young.

En general, se observa un paulatino descenso del módulo con la incorporación de la fase orgánica. La estimación de los valores del módulo relativo para las distintas zonas informa de que la dependencia de este parámetro es similar a la tendencia observada por

compresión uniaxial, también mostrado en la figura. Por otro lado, se observa que debido a la incorporación de las cadenas orgánicas, los valores del módulo de Young relativo decrecen más de un 50%, pasando de valores superiores a los 180 MPa correspondientes al aerogel inorgánico, para valores cercanos a 60 MPa de la muestra PDMS60.

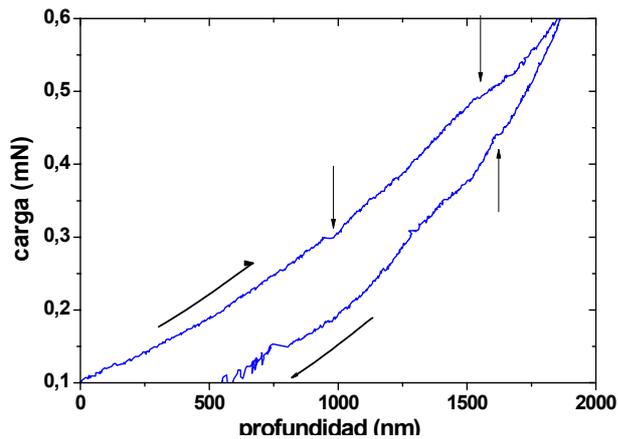
También hay que destacar el hecho de que los valores medidos por compresión uniaxial se acercan a los valores de los puntos de las zonas flexibles. Estos sitios están dominados por la fase orgánica, mucho más dócil y flexible que el esqueleto de sílice porosa. Cabe concluir entonces que a nivel macroscópico, el comportamiento para contenidos orgánicos superiores al 10% está gobernado por las cadenas orgánicas. Esto concuerda con el cambio en la forma de la curva y el espectacular aumento de la resistencia a la fractura observado para la muestra del 20% en la figura 2.1. Además, es coherente con la discusión planteada acerca del cambio estructural que encontramos en los aerogeles híbridos ya que, como para alto contenido orgánico el PDMS forma la matriz del material, es natural que sea este polímero el responsable de la respuesta mecánica macroscópica (uniaxial).

De las series de ensayos de nanoindentación también se han extraído los valores promedios de la dureza de las muestras, en función del contenido de PDMS. Los resultados mostrados en la tabla siguiente revelan una tendencia no tan marcada a la sufrida por el módulo de Young. La dureza pasa de valores superiores a 30 MPa para la muestra inorgánica a los 20-30 MPa de las muestras híbridas.

Contenido orgánico (% en peso)	0	10	20	30	40	50
Dureza (MPa)	32±9	24±6	31±9	24±6	17±5	22±6

**Tabla 2.3.** Valores de la dureza obtenida con nanoindentación.

Hay que recordar que la dureza viene como un cociente de la carga máxima y el área de la huella, por lo que al incorporar el polímero orgánico a la estructura, éste le confiere mayor elasticidad, permitiendo una mayor recuperación de la deformación impuesta y consecuentemente un área menor de huella. Viendo que los valores de la dureza permanecen similares para contenidos orgánicos distintos se puede deducir que incluso con sólo un 10% de PDMS, las cadenas orgánicas incorporadas a la estructura son suficientes como para recuperar en gran medida la deformación creada por la punta.



**Figura 2.9** Curva de carga (flecha hacia arriba) y descarga (flecha hacia abajo) sobre la muestra PDMS50 donde se observan claramente pop-events.

Un último aspecto a señalar a la vista de los ciclos de carga y descarga es la presencia en distintas muestras y en distintas condiciones de los denominados *pop-events*<sup>12</sup> (Figura 2.9). Este nombre† hace referencia a su aparición en las curvas de manera espontánea e instantánea, es decir, puntos en los que se produce una penetración sin aumento de carga (*pop-in*) que eventualmente se recupera en la descarga (*pop-out*). Estos

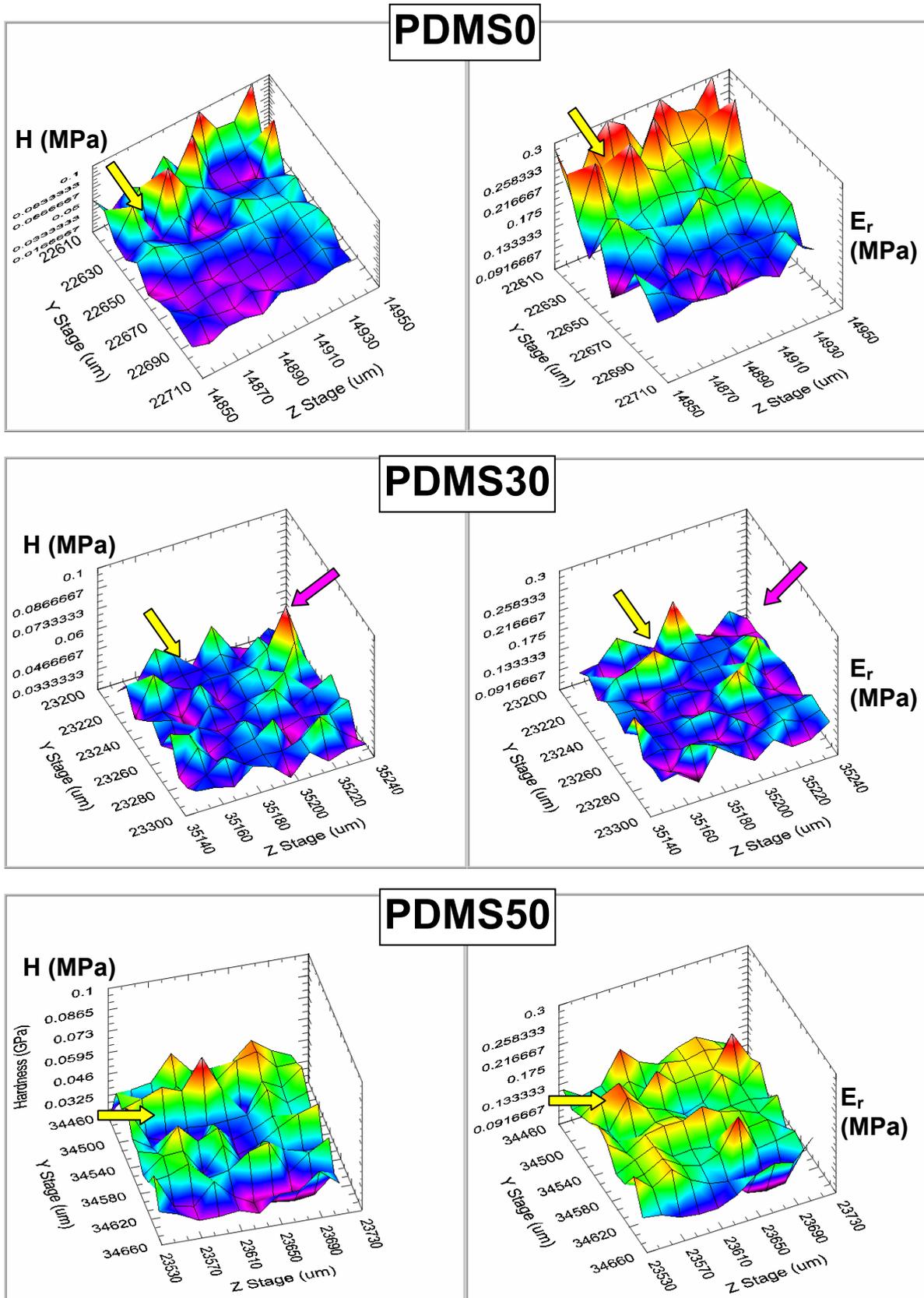
sucesos indican fenómenos microestructurales de reestructuración de las cadenas orgánicas o de microrroturas que puedan aparecer en las paredes de los poros, que están ocurriendo durante los procesos de carga y descarga.

#### b) Mapas

Los resultados de dureza y módulo relativo de los ensayos de ciclos de carga y descarga realizados sobre una serie de puntos que forman una retícula pueden presentarse en forma de mapa, tal y como se muestra en las figuras siguientes. En ellas se pueden ver los resultados de cuadrículas de indentación de 10x10 puntos separados una distancia constante. Esta distancia se puede modificar en busca de una mejor resolución del mapa, con el compromiso siempre de no indentar en una zona que se haya visto afectada por una indentación anterior, lo que controlamos conociendo la profundidad máxima de los experimentos (2  $\mu\text{m}$ ) y el área de la huella para una punta Berkovich. Teniendo en cuenta esto, la distancia mínima entre puntos de indentación con los que trabajaremos será de 10  $\mu\text{m}$ .

La observación detallada de los mapas (Figura 2.10) y la comparación de los resultados en cada indentación nos permiten discutir sobre las propiedades micromecánicas superficiales de la muestra. Por la naturaleza de las muestras con las que trabajamos, nos encontraremos con distintos tipos de sitios, dependiendo de si están dominados por la presencia de la matriz o de poros, e igualmente la matriz de las muestras híbridas puede estar dominada por la presencia del polímero orgánico o de la sílice.

† que podría traducirse por 'sucesos-pop' y así, los sucesos *pop-in* y *pop-out* pueden traducirse como 'entrar de repente' y 'salir de repente' respectivamente.



**Figura 2.10.** Mapas de dureza (columna izquierda) y módulo de Young (columna derecha) para las muestras PDMS0 (arriba), PDMS30 (centro), con una separación entre sitios de 10  $\mu\text{m}$  y PDMS50 (abajo), donde la separación ha sido de 20  $\mu\text{m}$ . Los mapas de la misma magnitud están en la misma escala.

En los mapas de la dureza ( $H$ ) y el módulo de Young relativo ( $E_r$ ) de la muestra PDMS0 (Figura 2.10, arriba) el primer aspecto a resaltar es la buena correspondencia que existe entre dureza y módulo relativo, es decir, en general, alta dureza se corresponde con alto módulo relativo y viceversa. Estos mapas presentados se corresponden con las indentaciones sobre una zona de transición entre una región dominada por la presencia del TEOS y una región dominada por la presencia de poros, de ahí que exista la diferencia entre los resultados de la zona superior de estos mapas y la inferior. Los puntos con valores altos de  $E_r$  y  $H$  corresponden a indentaciones sobre esqueleto de sílice pura, mientras que valores de  $E_r$  y  $H$  bajos corresponden con indentaciones sobre paredes de poro que ceden y quiebran más fácilmente ante la carga aplicada del indentador. Sin embargo, por otro lado, en esta muestra podemos encontrar puntos como el marcado con la flecha que corresponden a sitios muy rígidos pero con una dureza baja, lo que indica que en estos sitios han quedado grandes áreas residuales tras la indentación. Es decir, en estos puntos hemos indentado sobre las paredes de un macroporo.

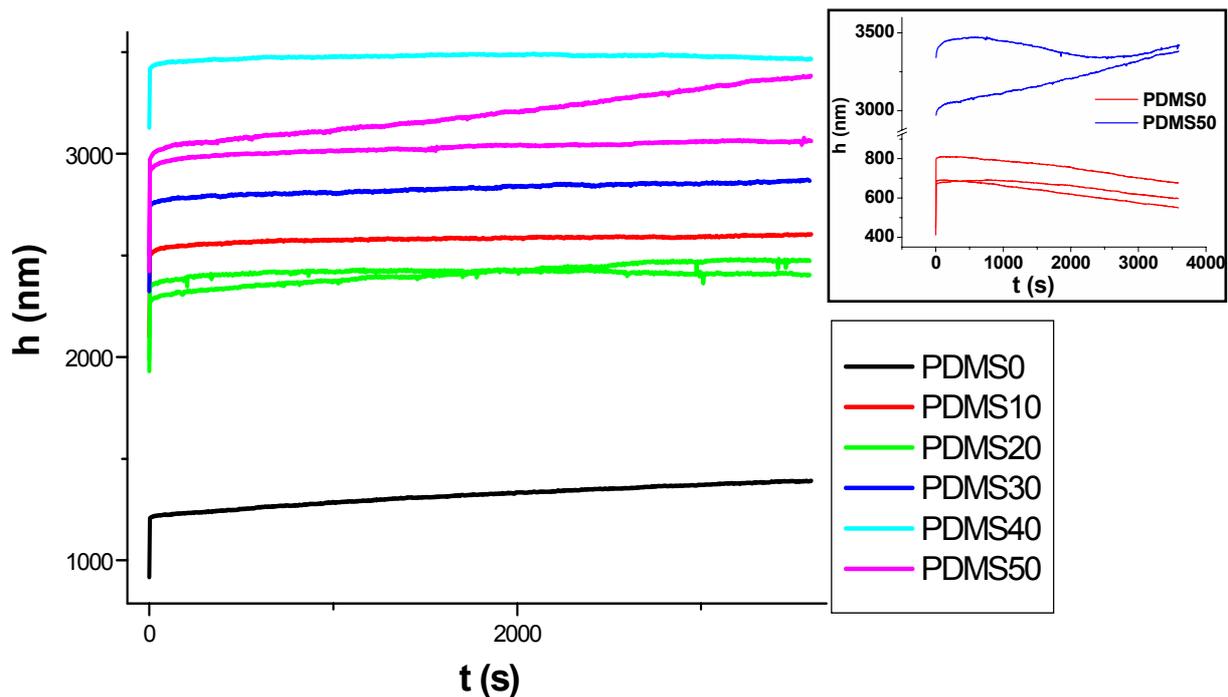
Si observamos ahora los mapas de las muestras híbridas PDMS30 y PDMS50 (Figura 2.10, centro y abajo, respectivamente) comprobamos que seguimos teniendo correspondencia entre los valores de  $E_r$  y  $H$ , aunque con mayor dispersión en los resultados, como es de esperar para un material híbrido. Además aparecen por un lado, puntos con alta dureza que no presentan alto módulo de Young relativo (flechas rosas en la muestra PDMS30), lo que puede ser característico de sitios dominados por la fase orgánica, muy flexible y que recupera la deformación quedando muy poca huella. También podemos encontrar la situación inversa, es decir, puntos con poca dureza y alto módulo de Young relativo (flechas amarillas en ambas muestras) debido a que, como se explicó en el caso anterior, nos encontramos con sitios dominados por la sílice donde se produce una deformación plástica por microrroturas de paredes o recolocación y nuevos entrecruzamientos en las cadenas orgánicas. Esta pluralidad en el comportamiento de los puntos de indentación se debe exclusivamente a la presencia de las cadenas orgánicas en las paredes de la matriz. Así, sitios con valores muy altos (con respecto al promedio de la propia muestra) de la dureza y módulo de Young relativo serán sitios dominados por la fase inorgánica, mientras que sitios con valores bajos corresponderán a sitios dominados por la fase orgánica o a sitios con abundante presencia de poros.

Por tanto, en términos generales, en los mapas de las muestras híbridas de la figura anterior se pueden describir los sitios rojos como dominados por la matriz inorgánica, los

sitios verdes dominados por la matriz híbrida, y los sitios oscuros dominados por poros o fase orgánica. Con estos resultados se demuestra la nanoindentación como herramienta para describir el carácter heterogéneo de la estructura y composición de las muestras híbridas.

### c) Ensayos de fluencia

Los resultados de estos ensayos realizados sobre una serie de aerogeles se muestran en la figura 2.11. Se puede observar que hay una respuesta similar, aunque la profundidad alcanzada para las cargas constantes similares aumenta con el contenido orgánico. La respuesta general de las muestras presenta una primera parte de deformación instantánea ante la aplicación de la carga, seguida de un proceso transitorio de adecuación a la nueva situación. Estos dos procesos son mucho más significativos en las muestras híbridas que en la muestra inorgánica, dada la presencia de dos fases en la estructura. Para terminar se presenta un proceso estacionario de flujo viscoso del material caracterizado por una línea recta con cierta pendiente, característica de la viscosidad del sistema.



**Figura 2.11.** Curvas de fluencia para muestras con los distintos contenidos orgánicos indicados en la gráfica. En el recuadro se muestran casos atípicos.

Además de esta respuesta general, merecen unas líneas ciertos comportamientos distintos atípicos que están presentes en las muestras PDMS0 y PDMS50 y que se exponen en el recuadro de la figura 2.11. En el caso de la muestra inorgánica, vemos como tras unos 600 s de régimen de fluencia estacionaria, la punta es empujada hacia afuera de la muestra, revelando la existencia de mecanismos de recuperación en la estructura de sílice a nivel

micrométrico. Este mismo mecanismo se da en la muestra híbrida PDMS50. La curva oscilante, que se muestra junto con una curva típica de la misma muestra, indica una situación curiosa: la indentación se realiza sobre una zona cuya respuesta hasta los 700 s es la habitual. Sin embargo, a partir de este momento el indentador es expulsado hacia fuera por los mismos mecanismos presentes en la muestra inorgánica, ya que presentan pendientes similares. Transcurridos 2500 s, los procesos de reorganización estructural que se producen en el sitio de indentación ponen de nuevo a la fase orgánica como responsable de la fluencia del material, lo que se refleja en que el sistema vuelve a fluir de nuevo con una pendiente similar a la de la muestra híbrida. Es decir, los agregados de sílice que estaban presentes han perdido su cohesión, ya sea por rotura de ciertas paredes o por la propia fluencia de estos elementos más rígidos y la fluencia queda gobernada por la fase orgánica.

Esta dispersión en los resultados indica, como ha sido comentado antes, la heterogeneidad del material en la escala de trabajo del nanoindentador (por debajo de una micra) lo que refleja los diversos mecanismos de fluencia en el material. Es decir, el material responde debido a mecanismos distintos, dependiendo de las características del sitio de indentación. La presencia en ocasiones de pendientes más pronunciadas (muestras PDMS20 y PDMS50) indica la existencia de zonas de mayor fluencia viscosa, lo que puede relacionarse con menor presencia de agregados de sílice y mayor concentración orgánica en una zona con abundantes poros que permiten un flujo rápido de las cadenas.

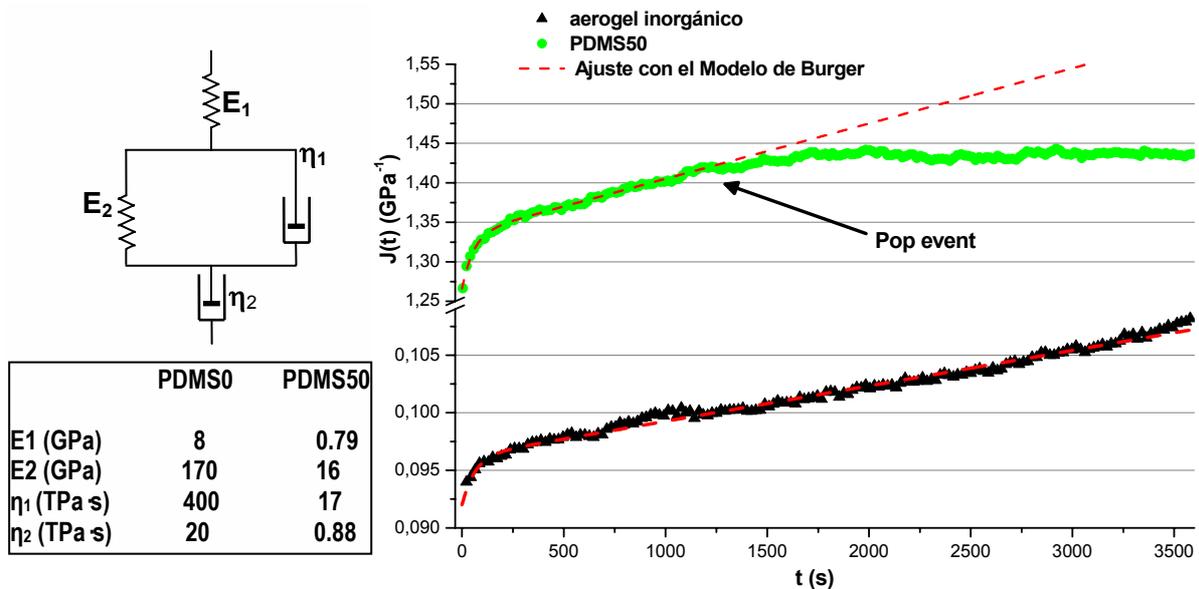


Figura 2.12. Derecha, ajustes del modelo de Burger a la creep compliance de dos muestras, una híbrida y el aerogel inorgánico. Izquierda, esquema del modelo reológico de Burger, donde se indican los valores obtenidos de los ajustes.

Para caracterizar esta respuesta de fluencia se ha utilizado un modelo reológico conocido como Modelo de Burger<sup>13,14</sup> cuyo esquema se presenta en la figura 2.12, y que podemos utilizar para modelar la *creep compliance*<sup>15,16</sup>  $J(t)$ . En la figura 2.12 se muestran los resultados de los ensayos de fluencia, ajustados con el modelo de Burger. Se indican además la correspondencia entre los distintos elementos del modelo y la correspondiente parte de la respuesta de la fluencia. Se puede comprobar que el ajuste de la curva teórica a los resultados experimentales es muy bueno. Así, podemos afirmar que el elemento  $E_1$  es responsable de la deformación inicial de las cadenas poliméricas, el elemento de Kelvin-Voight  $E_2-\eta_2$  es el responsable del régimen transitorio viscoelástico mientras que el pistón  $\eta_1$  controla el flujo viscoso del régimen estacionario.

También es interesante resaltar que los valores  $J(t)$  difieren en más de un orden de magnitud, lo que era de esperar debido a la incorporación de una fase mucho más dócil como son las cadenas orgánicas. Es significativo también cómo la aparición del un *pop-event* en la muestra de PDMS50 rompe la tendencia lineal de la respuesta fluyente. Este cambio brusco en la estructura hace que el indentador se enfrente a una nueva situación reflejada en la nueva curva que aparece tras este punto, a partir del cual el sistema fluye con una viscosidad distinta. Si analizamos la tendencia de los parámetros de los ajustes para las distintas muestras, nos encontramos con gran dispersión en los valores dentro del conjunto de muestras híbridas, lo que nos hace alejarnos de la tentadora idea de asociar cada una de las fases uno de los elementos del modelo.

### 3.- SCATTERING DE RADIACIÓN A BAJO ÁNGULO

El estudio de estas complejas estructuras que forman los aerogeles híbridos de sílice y polímero orgánico se completa con el análisis de scattering de radiación a bajo ángulo. Este estudio se presenta en dos partes, una primera referida a las estructuras de la serie de híbridos en estados relajados, y una segunda parte en estados deformados de muestras sometidas a compresión uniaxial.

#### 3.1.- Muestras sin carga

Se obtuvieron curvas de intensidad de radiación dispersada de toda las de la serie de muestras, tanto por SANS como por SAXS, excepto para las muestras PDMS0 y PDMS10 que sólo se obtuvieron por SAXS y SANS, respectivamente. Hay que señalar que la intensidad de las curvas de SAXS no se ha medido en unidades absolutas pues la plataforma de trabajo se encontraba en fase de pruebas. Por ello, se han normalizado respecto a las de SANS y se han usado como referencia de apoyo en la discusión de los datos de dispersión de neutrones.

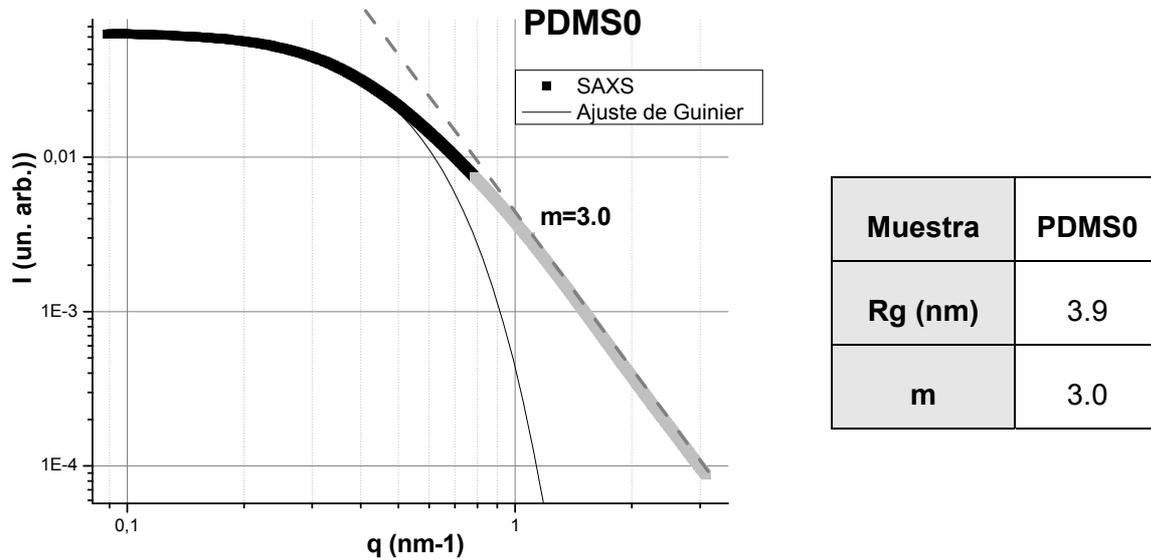
##### a) Muestra inorgánica

Como ya se ha advertido, la muestra PDMS0 se estudió únicamente por dispersión de rayos-X a bajo ángulo, por lo que tratamos de obtener algunos datos de su curva de intensidad a los que no les afecte si están normalizados o no. La curva de intensidad experimental se muestra en la figura 3.1.

A pesar de obtener la intensidad en unidades arbitrarias, el primer análisis que podemos obtener es el de Guinier. Del ajuste de la ley de Guinier podemos extraer el radio  $R_g$ . Si bien también obtenemos el valor de  $I(0)$ , éste se encuentra en unidades arbitrarias, careciendo de sentido su análisis. El radio de Guinier obtenido de 3.9 nm (Tabla 3.1) para un ajuste de la ley desde el valor mínimo de  $q$  hasta valores de  $q=0.4 \text{ nm}^{-1}$ , es decir, muy cerca del límite de validez de la ley  $qR_g=1$ . El radio de Guinier nos indica el tamaño de los elementos estructurales que forman la estructura inorgánica, cuyo radio, en el caso de trabajar con elementos esféricos homogéneos lo obtenemos multiplicando  $R_g$  por  $(5/3)^{1/2}$ , lo que nos arroja un tamaño típico de  $R=5.03 \text{ nm}$ .

Desde el punto de vista de la descripción jerárquica que describe la estructura de los aerogeles inorgánicos, estos agregados de sílice de 5 nm están a su vez compuestos por

partículas más elementales. Por otro lado, si observamos de nuevo la micrografía correspondiente (figura 1.5, arriba-derecha), vemos que en efecto, el tamaño de los agregados que forman la estructura y le dan esa textura grumosa a la estructura, está rondando los 5-10 nm, y que a su vez, estos agregados no se muestran uniformes sino con cierta estructura interna.



**Figura 3.1.** Curva de intensidad de la muestra inorgánica, junto con el ajuste de la ley de Guinier y una recta indicando el valor de la ley de potencia  $m$ . Los puntos grises son ignorados en el ajuste.

**Tabla 3.1.** Valores obtenidos del análisis de la curva de intensidad de SAXS.

La ley de potencia que gobierna la caída de la intensidad con el módulo del vector de scattering,  $q$ , tras la zona de Guinier está relacionada con la geometría fractal del sistema. Para hablar con rigor de que tal simetría autosimilar existe, la caída de intensidad según esta ley de potencia debe abarcar al menos un orden de magnitud. Sin embargo, en nuestro caso no se cumple dicha condición pues el rango de valores de  $q$  explorado no se extiende lo suficiente para confirmar ni tampoco descartar esta ley de potencia. Por ello, para dilucidar la existencia de geometría fractal se deberá realizar un estudio más amplio.

De todas formas, tenemos una pendiente bien definida que nos suministra información de la estructura interna de estos agregados de 5 nm. Este valor de la ley de potencia  $m=3$  indica que el objeto se encuentra en el límite de fractal de masa y fractal de superficie, siendo éste un valor similar a los que se dan en la literatura para estos aerogeles sintetizados en pH ácido.<sup>17,18</sup> Por lo tanto, sus partículas dispersoras, aunque no son macizas, están muy retorcidas sobre sí mismas con una gran rugosidad.

b) Híbridos orgánico/inorgánicos

Las curvas resultantes de los análisis de SANS de la serie de muestras híbridas se exponen a continuación. Estas intensidades están normalizadas a  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los casos en los que se disponía de estudios de SAXS, se han superpuesto en rojo estas curvas de rayos-X multiplicadas por un factor arbitrario.

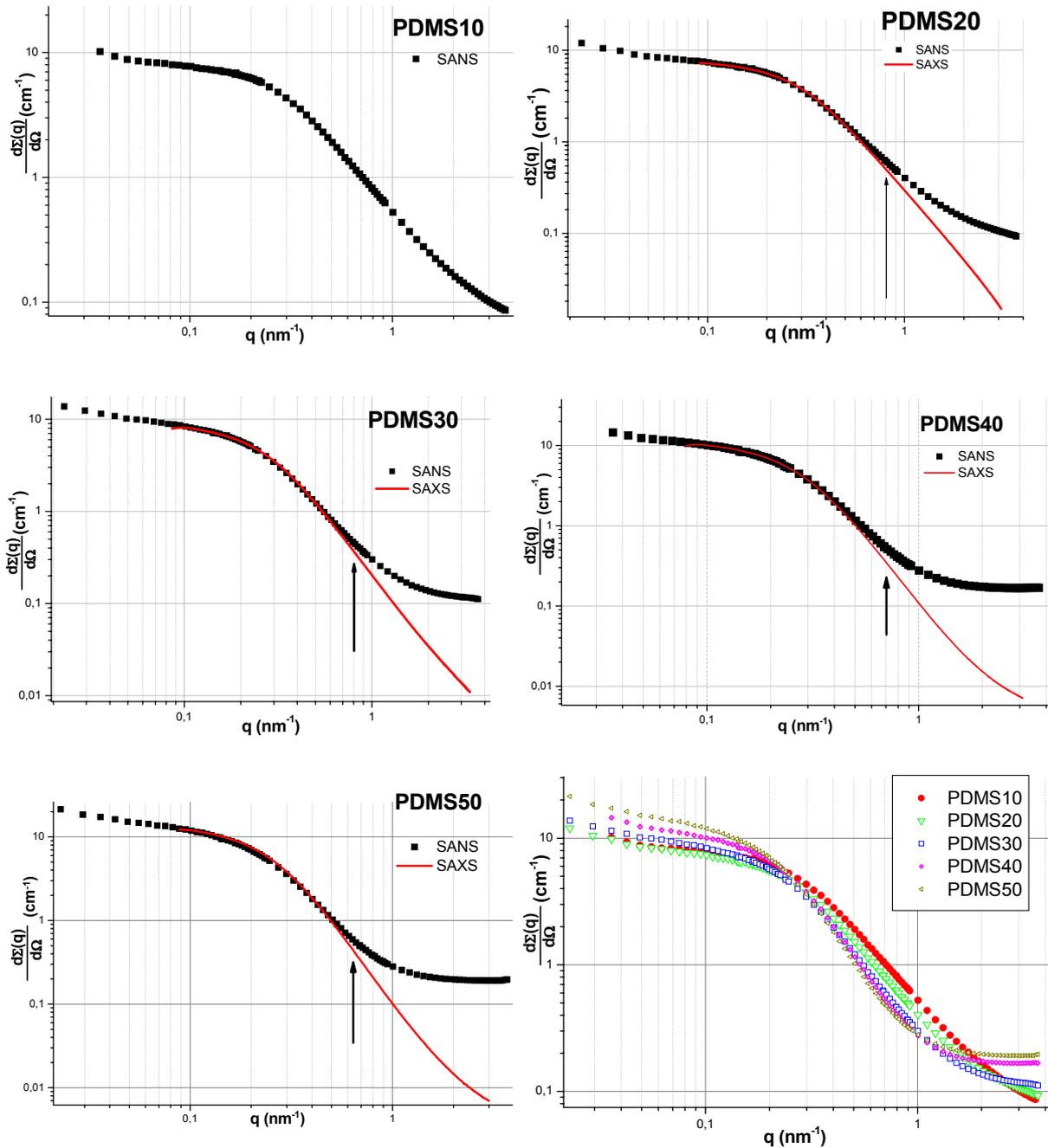


Figura 3.2 Arriba, centro y abajo izquierda, curvas de intensidad de scattering de neutrones (puntos negros) y de rayos-X (líneas rojas, cuando hay). Las flechas indican el comienzo de la radiación incoherente. Abajo, derecha, serie completa de curvas de SANS para su comparación.

El primer aspecto a resaltar de esta serie de curvas de la figura 3.2 es la buena concordancia existente entre los resultados de las dos técnicas de scattering de bajo ángulo. Esta comparativa nos sirve en última instancia para explicar que la diferencia entre ambas curvas a altos valores de  $q$  es debida a la radiación incoherente de los hidrógenos en la cadena del polímero (radicales metilo), y así mismo podemos establecer un criterio objetivo acerca del valor de  $q$  a partir del cual es significativo el fondo de radiación incoherente presente en las curvas de SANS. Se observa que según aumenta el contenido orgánico (y con él el contenido de radicales metilo) la incoherencia se va haciendo más importante, con lo que sus efectos se manifiestan a un  $q$  menor. Por ejemplo, la separación de las curvas en la caída de la intensidad en la muestra PDMS20 se produce en torno a los  $0.7-0.8 \text{ nm}^{-1}$  mientras que para la muestra PDMS50 esta separación se presenta a los  $0.6-0.7 \text{ nm}^{-1}$ . Igualmente se observa que la contribución incoherente aumenta con el contenido en polímero orgánico.

Un segundo aspecto importante podemos observarlo en la comparativa general de la figura 3.2, abajo-derecha: entre el grupo de curvas se observa una tendencia análoga a la presentada en las series de isothermas de fisisorción donde, sin grandes variaciones ni saltos bruscos, se revela claramente la influencia de la incorporación del PDMS en la estructura. De este modo podemos ver que las curvas de bajo contenido orgánico evolucionan de manera continua en el límite a bajo  $q$ , donde se intuye una estructura superior por debajo de  $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ , información que queda limitada por la configuración del experimento (*beamstop*). A pesar de esta falta de información, se observan las curvas del 10% al 30% agrupadas mostrando un ligero ascenso de esta rampa, que se hace relevante en la muestra PDMS40 y que se suaviza en la muestra de mayor contenido orgánico. Esto vuelve a recordarnos el cambio estructural que encontramos en los aerogeles híbridos al aumentar el contenido orgánico desde el 30% al 50%. La superestructura que se intuye para las muestras con menos PDMS desaparece, indicando que las cadenas orgánicas se entrecruzan formando la matriz del material, por lo que se difumina la superestructura.

En la zona central del diagrama observamos cómo el valor de  $q$  en el que se produce la caída va disminuyendo, lo que indica un aumento en el radio de Guinier. Sin embargo, es posible volver a ver los dos tipos de curvas agrupadas según la tendencia; por un lado aquellas de bajo contenido orgánico (0%-30%) y, por otro lado, las muestras de mayor contenido orgánico PDMS40 y PDMS50) cuyas intensidades dispersadas en esta zona de valores de  $q$  aumentan significativamente. Si continuamos la descripción de las curvas aumentando el valor de  $q$ , nos encontramos con que, el exponente de la ley de potencia que

gobierna la caída, aumenta con la proporción de PDMS en la muestra, indicando el aumento del entramado polimérico.

En el límite superior de valores de  $q$ , la información viene condicionada por la radiación incoherente proveniente de los hidrógenos. Se ha intentado remediar esta indeseable pérdida de información con los datos de SAXS, pues están exentos de este problema. De este modo, tomando las intensidades de SAXS hemos tratado de obtener más información en esta escala de tamaños. El buen grado de coincidencia obtenido al normalizar estos datos a los de SANS a lo largo del intervalo de  $q$  libre de incoherencia avala la validez de este análisis. Aquí, cabe recordar las diferencias entre las dos técnicas de scattering, explicadas en el capítulo 3, pues cada una es sensible a elementos distintos. Por ello, las curvas no tienen que ser necesariamente idénticas, especialmente a alto  $q$  en donde se reflejan en detalle la estructura de la interfaz matriz-aire.

c) Invariante de Porod y contraste

Como se indica en el apartado anterior para la muestra inorgánica, a partir de la representación de Kratky podemos calcular el valor del invariante de Porod por integración. En el caso de las curvas de SANS, como la que se muestra en la figura 3.3, vemos que para valores de  $q$  superiores a  $q=0.6 \text{ nm}^{-1}$  la curva crece, debido a la contribución de la radiación incoherente. Para evitar la influencia

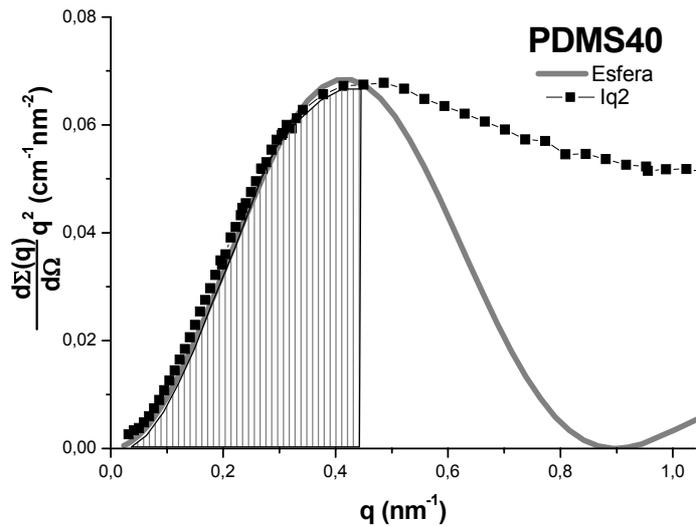


Figura 3.3. Representación de Kratky para la muestra PDMS40 y para una esfera. Para evitar el efecto de la radiación incoherente, el invariante de Porod se obtiene como el doble del área gris.

en el cálculo del invariante de Porod hemos estimado el valor de  $Q_0$  como el doble del área encerrada por la curva, desde el valor de  $q$  mínimo hasta el punto máximo (zona rayada de la figura 3.3).

En la tabla 3.2 se muestran los valores del invariante de Porod obtenido para cada una de las muestras. El primer parámetro estudiado con este invariante es el contraste de las muestras  $(\Delta\rho)^2$ , cuyos valores se muestran en la siguiente columna (Ecuación [14], capítulo 3). Por otro lado, el contraste se puede calcular desde un punto de vista teórico como se explica

en el apartado 4,a) del capítulo 3. Los valores teóricos se muestran también en la siguiente columna.

Muestra	$Q_0$ ( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ )	$(\Delta\rho)^2_{\text{exp}}$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ )	$(\Delta\rho)^2_{\text{teor}}$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ )
PDMS10	0.2136	0.566	0.628
PDMS20	0.1658	0.438	0.486
PDMS30	0.1244	0.307	0.454
PDMS40	0.1235	0.300	0.341
PDMS50	0.1112	0.264	0.255

**Tabla 3.2.** Valores del invariante de Porod, contraste experimental y contraste teórico, obtenidos para las distintas muestras.

En el cálculo teórico de los valores del contraste hemos considerado que todo el polímero orgánico y el TEOS están copolimerizados. Si comparamos estos valores con los obtenidos a partir del cálculo experimental del invariante de Porod observamos que, en general, son bastante parecidos. Sin embargo, se puede observar que el valor teórico siempre está por encima del experimental, lo que nos indica que el polímero no está completamente copolimerizado.<sup>19</sup> Esto da lugar a una menor longitud de scattering coherente experimental por la presencia de más átomos de hidrógeno de los considerados en los cálculos teóricos. Sin embargo, la muestra PDMS50 presenta un valor del contraste experimental ligeramente superior al teórico, lo que puede estar provocado por los numerosos entrecruzamientos de las cadenas orgánicas – favorecido por la aplicación de ultrasonidos –, que tampoco se ha tenido en cuenta en los cálculos teóricos.

Por otro lado, las tendencias de ambos grupos de datos, teóricos y experimentales son las mismas. Se comprueba cómo el contraste disminuye en función del contenido orgánico, lo que se explica teniendo en cuenta que el PDMS presenta una longitud de scattering coherente mucho menor que la sílice.

#### *d) Radio de Guinier y volumen de correlación*

Comenzando el análisis en el rango de bajo  $q$ , tenemos curvas con una amplia zona de Guinier,<sup>20</sup> bien definida, indicativo de una estrecha distribución de los tamaños de los centros dispersores. Los valores de los radios se obtuvieron por ajuste de la ley de Guinier (Ecuación [11], capítulo 3) dentro de un rango de valores de  $q$  que respete el límite considerado por el modelo de  $qR_g < 1$ , tal y como indican los puntos negros en la figura 3.4.

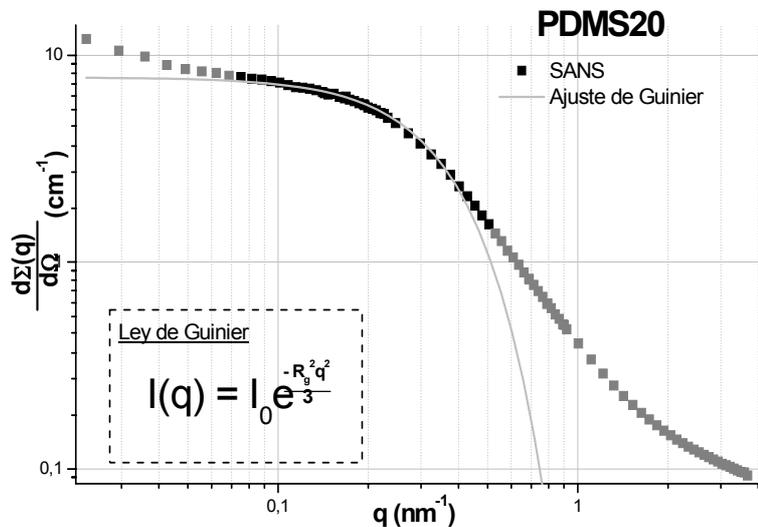
Los radios de Guinier aumentan gradualmente con el contenido orgánico, desde el valor mínimo de 3.9 nm correspondiente al aerogel inorgánico hasta el tamaño típico correspondiente a la muestra PDMS50 de 8.8 nm (Tablas 3.1 y 3.3). Se comprueba que la incorporación de las cadenas orgánicas aumenta el tamaño de los centros dispersores, lo que acompañado de los resultados de fisorción de nitrógeno que afirman que la microporosidad de la matriz de sílice no desaparece, nos permite plantear que las cadenas orgánicas se disponen en torno a los agregados elementales de sílice, causando el aumento observado del radio de Guinier, hasta el punto en el que el entramado polimérico percola y forma la matriz del material, límite que se alcanza en torno al 40% de concentración de contenido orgánico.

Muestra	R <sub>g</sub> (nm)	I(0) (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>c</sub> (nm <sup>3</sup> )	R <sub>g</sub> <sup>equiv</sup> (nm)
PDMS10	4.6	8.28	756	4.4
PDMS20	4.8	7.81	930	4.7
PDMS30	5.8	9.34	1481	5.5
PDMS40	6.4	11.84	1893	5.9
PDMS50	7.1	14.06	2496	6.5

**Tabla 3.3.** Valores del radio de Guinier  $R_g$ , intensidad a  $q$  nulo  $I(0)$ , volumen de correlación  $V_c$  y radio de Guinier equivalente  $R_g^{equiv}$ , es decir, radio de Guinier correspondiente al volumen de correlación supuesto éste una esfera homogénea.

Otro aspecto a destacar de la zona de bajo  $q$  es que la zona de Guinier va perdiendo definición conforme aumenta el contenido de PDMS. La muestra PDMS50, como caso extremo, presenta la menor zona rectilínea de Guinier, lo que es indicativo del aumento de la polidispersidad y disparidad en las formas en los centros dispersores conforme aumenta la presencia de la fase orgánica.

Del ajuste de Guinier obtenemos también el parámetro  $I(0)$  - extrapolación de la intensidad a ángulo nulo - a partir del cual y haciendo uso del invariante de Porod se puede estimar del volumen de correlación de los centros dispersores (Ecuación [15], capítulo 3). En la tabla 3.3 se



**Figura 3.4.** Curva de intensidad de la muestra PDMS20 junto con el ajuste de Guinier. Los puntos grises son ignorados para el ajuste.

puede constatar que la evolución de este volumen de correlación es congruente con lo observado anteriormente para el radio de Guinier. Así, este parámetro se duplica con poco contenido orgánico, aumentando paulatinamente con la adición de PDMS. Es más, si consideramos este volumen de correlación como el volumen de una esfera y calculamos el radio de Guinier que le correspondería ( $R_{g^{equiv}}$ ) encontramos valores muy similares, lo que nos confirma el carácter esférico o globular de los centros dispersores, especialmente para baja concentración de PDMS.

e)  $Q_1$  y longitud de correlación

A partir del momento de primer orden de la intensidad  $Q_1$ , y utilizando el invariante de Porod calculamos la longitud de correlación del sistema  $l_c$  (Ecuación [17], capítulo 3). El cálculo de  $Q_1$  se realizó integrando en la representación  $lq$  frente a  $q$ , calculando el área encerrada debajo de la campana (Figura 3.5).

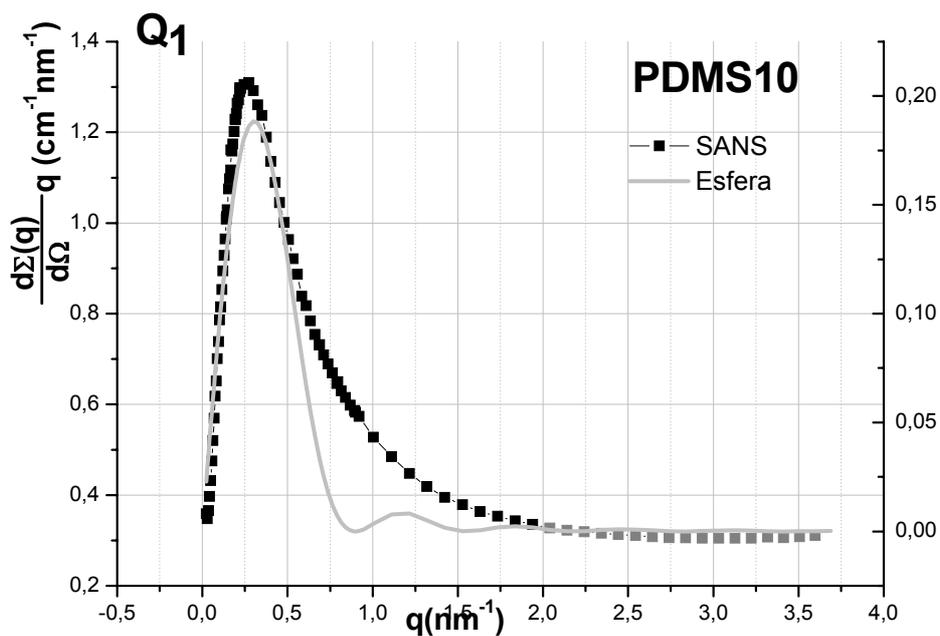


Figura 3.5. Representación de  $lq$  frente a  $q$  para el cálculo del momento de primer orden de la intensidad para la muestra PDMS10 y para una esfera. En negro los puntos considerados para la integración.

La longitud de correlación obtenida  $l_c$ , se puede expresar como la suma de la longitud de cuerda en el aire o poro,  $l_p$ , y de la longitud de la cuerda de la fase sólida  $l_s$ , es decir,  $l_c=l_p+l_s$ . Con la porosidad podemos obtener el tamaño típico de la fase sólida como:  $l_s=(1-P)l_c$ . De este modo calculamos los tamaños típicos de la fase sólida que se muestran en la tabla 3.4.

Muestra	R <sub>g</sub> (nm)	Q <sub>1</sub> (x10 <sup>14</sup> cm <sup>-3</sup> )	l <sub>c</sub> (nm)	l <sub>s</sub> (nm)
PDMS10	4.6	1.231	18.1	5.07
PDMS20	4.8	0.863	16.3	5.07
PDMS30	5.8	0.716	18.1	6.51
PDMS40	6.4	0.634	16.1	6.61
PDMS50	7.1	0.607	17.1	7.54

**Tabla 3.4.** Valores del momento de primer orden de la intensidad Q<sub>1</sub>, junto con la longitud de correlación l<sub>c</sub> y la longitud de cuerda de la fase sólida l<sub>s</sub>. El radio de Guinier se muestra para la comparación.

A diferencia del radio de Guinier, en el caso de l<sub>c</sub> no obtenemos una tendencia claramente definida (Tabla 3.4), lo que nos indica que la suma de los tamaños típicos de partícula y poro permanece constante. Esto puede comprenderse si recordamos que para los aerogeles de menor contenido en PDMS comprobamos que el radio de poro descendía ligeramente con la concentración de éste (Tabla 1.1) mientras que el tamaño de la partícula aumentaba (Tabla 3.4). Sin embargo, para los sistemas con el 40% y el 50%, esta explicación dejaría de tener sentido al estar formados por una matriz con una morfología distinta que no acepta tan fácilmente la descripción de partículas y poros. Sin embargo, si observamos la longitud de cuerda de la fase sólida, es decir, el tamaño típico de los agregados de la matriz, vemos que muestran una tendencia y unos valores similares a los radios de Guinier, con lo que podemos asegurar que el radio de Guinier calculado corresponde sin lugar a dudas a las partículas sólidas que forman la estructura. Queda descartada por tanto la ambigüedad planteada por el teorema de Babinet<sup>20</sup> por la que se establece que la dispersión podría estar provocada por poros de los tamaños calculados, en lugar de por las partículas sólidas.

#### f) Ley de potencia

Estos agregados de sílice, que están recubiertos de polímero orgánico, muestran una estructura interna caracterizada por la ley de potencia que gobierna la caída de la intensidad en la zona fractal de las curvas I(q) (Figura 2 del capítulo.3). Este comportamiento  $I(q) \propto q^{-m}$ , propio de una geometría fractal, puede ser incierto por la insuficiente región de q en donde las curvas de SANS (menos de un orden de magnitud) se atienen a ese comportamiento pues el fondo de radiación incoherente impide estimar el final de esta región. Sin embargo, esta incoherencia también impide descartar la fractalidad de la estructura.

De todas formas, admitida una geometría fractal, su dimensión es  $m=3$  para el aerogel inorgánico, según hemos comprobado. Una pequeña concentración de PDMS cambia radicalmente la estructura de estos centros dispersores, cayendo el valor de  $m$  a 1.9. Esto indica que las cadenas poliméricas se disponen junto a los agregados de sílice formando un entramado más abierto, que rellena el espacio con ramificaciones menos rugosas. Según aumentamos el contenido orgánico, las cadenas se disponen más intrincadamente, enredándose más para formar elementos dispersores con mayor valor de  $m$ , hasta llegar al valor de  $m=2.5$  correspondiente a la muestra PDMS50. Se puede afirmar, por lo tanto, que la adición de cadenas poliméricas aumenta el grado de entrecruzamiento interno de los elementos estructurales en los aerogeles híbridos.

Muestra	$m = D_m$
PDMS0	3.0
PDMS10	1.9
PDMS20	2
PDMS30	2.2
PDMS40	2.5
PDMS50	2.5

Tabla 3.5. Valores de la ley de potencia de las distintas muestras.

g) Ley de Porod

Dado que gran parte de la información de la región de Porod de las curvas de SANS queda oculta bajo la radiación incoherente, nos hemos visto obligados a plantear un criterio distinto para la obtención de la constante de Porod  $K_p$ . Para obtener este parámetro, consideramos el valor hacia el que tiende la curva  $Iq^4$  en el límite  $q \rightarrow \infty$  como el valor de  $q$  en el límite de la coherencia ( $\sim 0.6-0.9 \text{ nm}^{-1}$ , Figura 3.2), como si de una hipotética curva de saturación se tratara. En la figura 3.6 se muestra un ejemplo de la obtención de este parámetro para la muestra PDMS30.

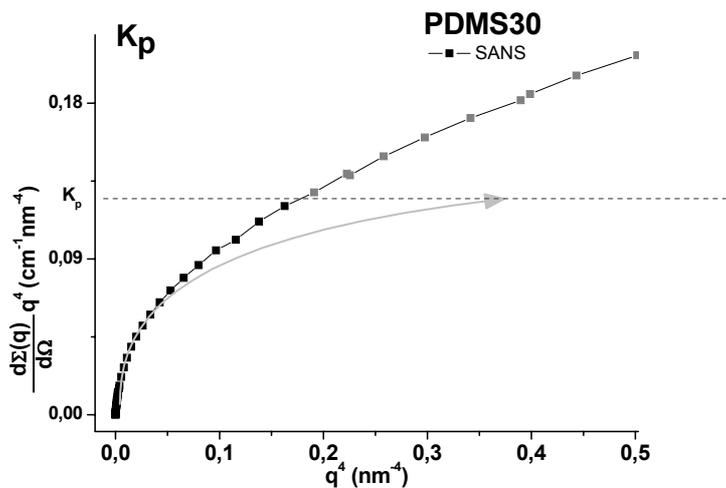


Figura 3.6. Representación de Porod para la muestra PDMS30. El valor de la constante de Porod es el valor hacia el que tiende la curva antes de verse afectado por la incoherencia (puntos grises). La flecha gris indica la tendencia a la saturación que se alcanzaría en ausencia de radiación incoherente para el límite  $q \rightarrow \infty$  (línea discontinua), esto es, el valor de la constante de Porod  $K_p$ .

Así, hemos podido obtener los valores de la constante de Porod, y con uso de la ecuación [19] (capítulo 3) evaluar la relación superficie-volumen  $S_V$  de la interfaz entre la matriz y el espacio poroso. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.6. Además, considerando la densidad de la muestra, podemos obtener la superficie específica, como  $S_{SANS}=S_V/\rho$ , cuyos valores son comparables a los obtenidos por el análisis BET (Tabla 1.1).

Muestra	$K_p$ ( $\times 10^{28} \text{ cm}^{-5}$ )	$S_V$ ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	$S_{SANS}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
PDMS10	0.2179	613	1091	819
PDMS20	0.1699	618	1084	926
PDMS30	0.1284	667	1046	887
PDMS40	0.1150	609	909	420
PDMS50	0.1038	626	920	516

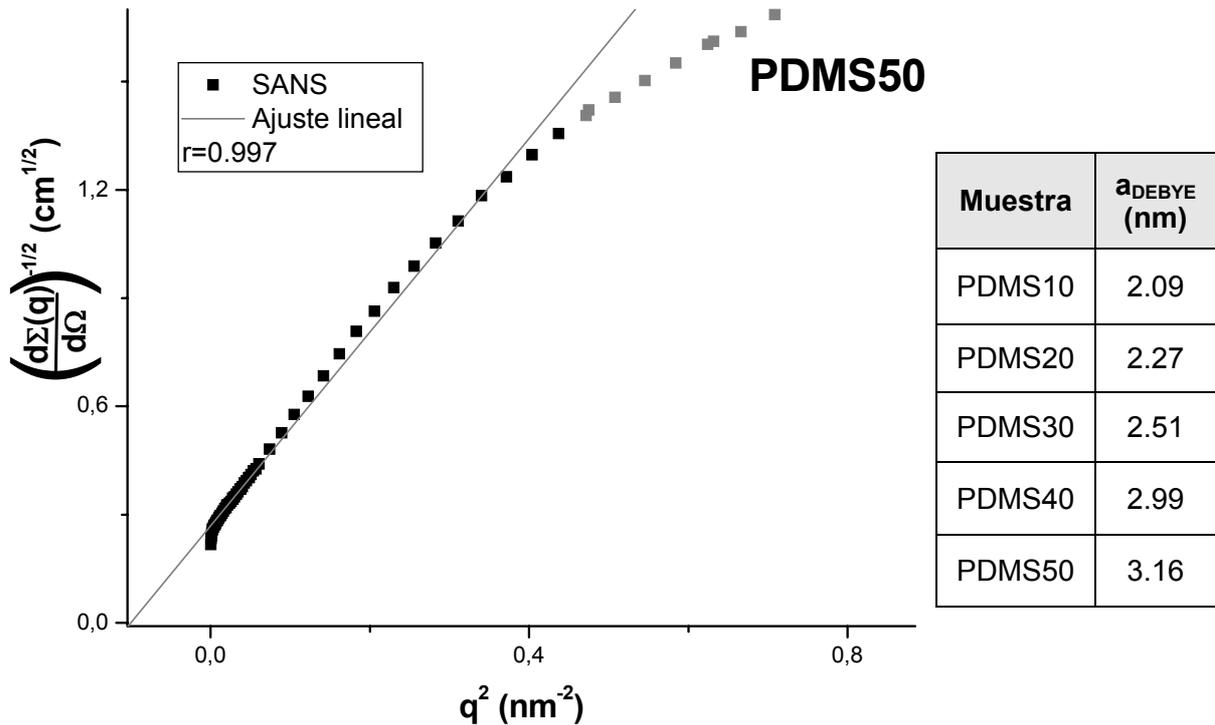
**Tabla 3.6.** Valores de la constante de Porod,  $K_p$ , relación superficie-volumen y superficie específica obtenida de este análisis,  $S_{SANS}$ , junto con la obtenida por fisisorción de nitrógeno  $S_{BET}$ .

Se puede observar la buena correspondencia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas, especialmente para las muestras de poco contenido orgánico. Es significativo que los valores obtenidos por SANS son sistemáticamente superiores, lo que revela la existencia de porosidades cerradas y microporosidades inaccesibles al nitrógeno. Además, se observa que cuanto más polímero añadido hay presente en la estructura, la diferencia entre ambos valores es mayor. Esto puede deberse a que los entrecruzamientos de las cadenas orgánicas generan cavidades ocultas al análisis de fisisorción de nitrógeno.

#### *h) Longitud de correlación de Debye*

Para continuar el análisis de la curva de scattering consideramos el análisis de Debye. El ajuste de la ley de Debye a las curvas experimentales de los aerogeles híbridos nos proporciona información acerca de los tamaños característicos que aparecen en las escalas más pequeñas del diagrama de scattering. Para la obtención de los valores de  $a$ , longitud característica de la ley de Debye, hemos utilizado las representaciones de Debye,  $I(q)^{-1/2}$  frente a  $q^2$  (apartado 3.5, capítulo 3). En la figura 3.7 se muestra un ejemplo del ajuste de la zona lineal que aparece en la representación de Debye.

Los resultados de la longitud de correlación de Debye para las distintas muestras se exponen en la tabla 3.7. En general, a la vista de la evolución de este parámetro con el contenido orgánico observamos un comportamiento similar al de los tamaños típicos estudiados hasta ahora (Radio de Guinier, longitud de cuerda).



**Figura 3.7.** Representación de Debye para la muestra PDMS50. Del ajuste lineal de la zona seleccionada se obtiene la longitud de correlación de Debye.

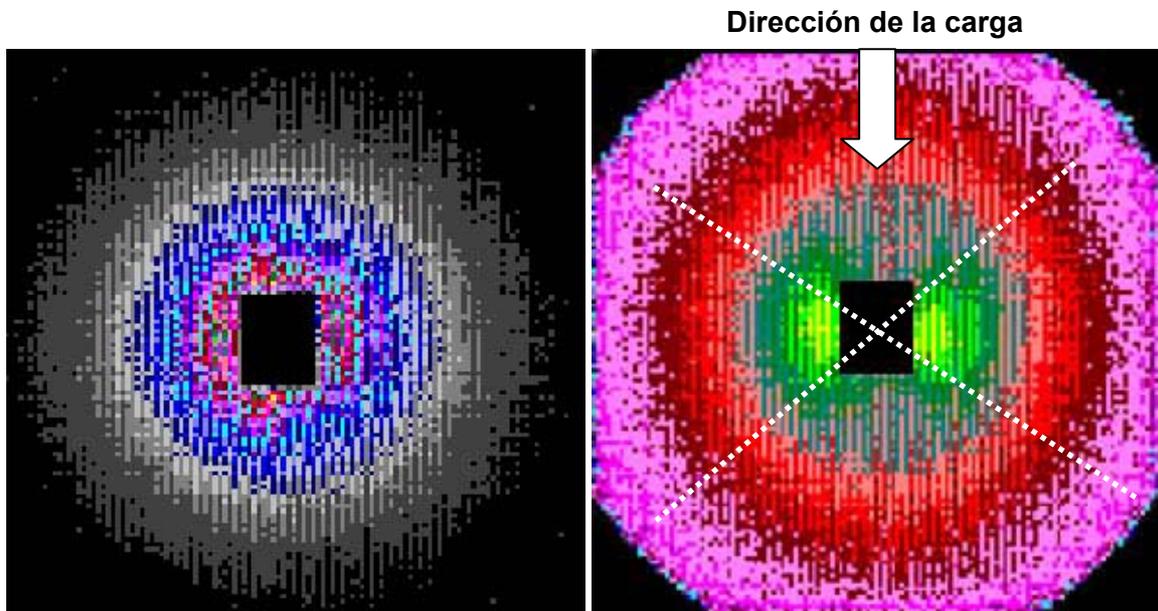
**Tabla 3.7.** Valores de la longitud de correlación de Debye.

Por otro lado, este análisis nos informa acerca de los tamaños típicos de los elementos estructurales que forman los agregados caracterizados anteriormente por el radio de Guinier. Es significativo el hecho de que estos elementos aumenten de tamaño con el contenido orgánico, ya que, si interpretamos que estos elementos son las partículas de sílice que agregan para formar los centros dispersores de 5-6 nm de tamaño, significa que la estructura de sílice no permanece inalterada al paulatino incremento del contenido orgánico.

### 3.2.- Ensayos de compresión uniaxial in situ

Con ayuda del dispositivo especialmente diseñado para este propósito (Figura 4, capítulo 3), se registraron las intensidades de scattering a bajo ángulo de la serie de aerogeles híbridos sometidos a compresión uniaxial. Un primer resultado obtenido es la anisotropía que aparece en los patrones de dispersión, tal y como se muestra en la figura 3.8, donde se observan los patrones 2D directamente tomados del detector. Al aplicar la compresión uniaxial la respuesta microestructural provoca que la intensidad dispersada deje de tener simetría radial, apareciendo un diagrama tipo *mariposa*<sup>21,22,23</sup> orientada en la dirección

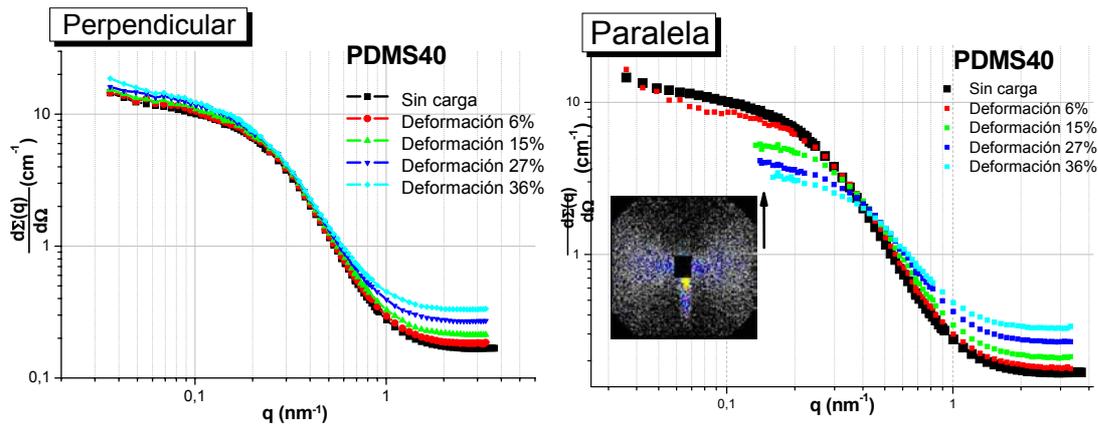
perpendicular a la carga. Centramos la atención de esta parte del trabajo en la evolución de la estructura debido a los efectos de la aplicación de la carga uniaxial.



**Figura 3.8.** Imágenes del detector de los patrones bidimensionales de scattering de neutrones a bajo ángulo. En la izquierda se presenta un patrón de una muestra sin carga, y a la derecha el correspondiente a una muestra comprimida donde se puede apreciar el patrón tipo 'mariposa'. Las líneas discontinuas de la figura de la derecha indican los sectores circulares paralelo y perpendicular a la carga, donde realizamos los promedios radiales.

Para el estudio de estos patrones de dispersión se realizan dos promedios radiales en sendos sectores circulares. Dividimos el diagrama en dos trozos: los sectores circulares transversales a la dirección de la carga con una amplitud de  $\pm 20^\circ$  con respecto a la horizontal, y los sectores circulares en la dirección longitudinal según la dirección de la carga y que abarcan el resto del círculo. A continuación, obtenemos dos curvas de intensidad  $I(q)$  para cada muestra, promediando en los sectores circulares en las direcciones transversal ( $\perp$ ) o longitudinal ( $\parallel$ ). Del análisis de estas curvas de intensidad, obtenemos los distintos parámetros en las dos direcciones.

Si se observan las curvas obtenidas en la dirección perpendicular a la carga (Figura 3.9, izquierda), se comprueba que presentan una forma muy similar. Lo más destacable es el aumento del fondo de radiación incoherente a alto  $q$ . Esto, sin duda, es debido a que con la compresión entra más materia dentro del haz de neutrones, y por lo tanto más hidrógenos, lo que aumenta la radiación incoherente. Además, puede observarse un leve incremento de la intensidad en la zona de bajo  $q$ , quizá debido a pequeños cambios en la densidad por la compresión. Por otro lado, en la dirección paralela a la carga sí se observan grandes cambios.

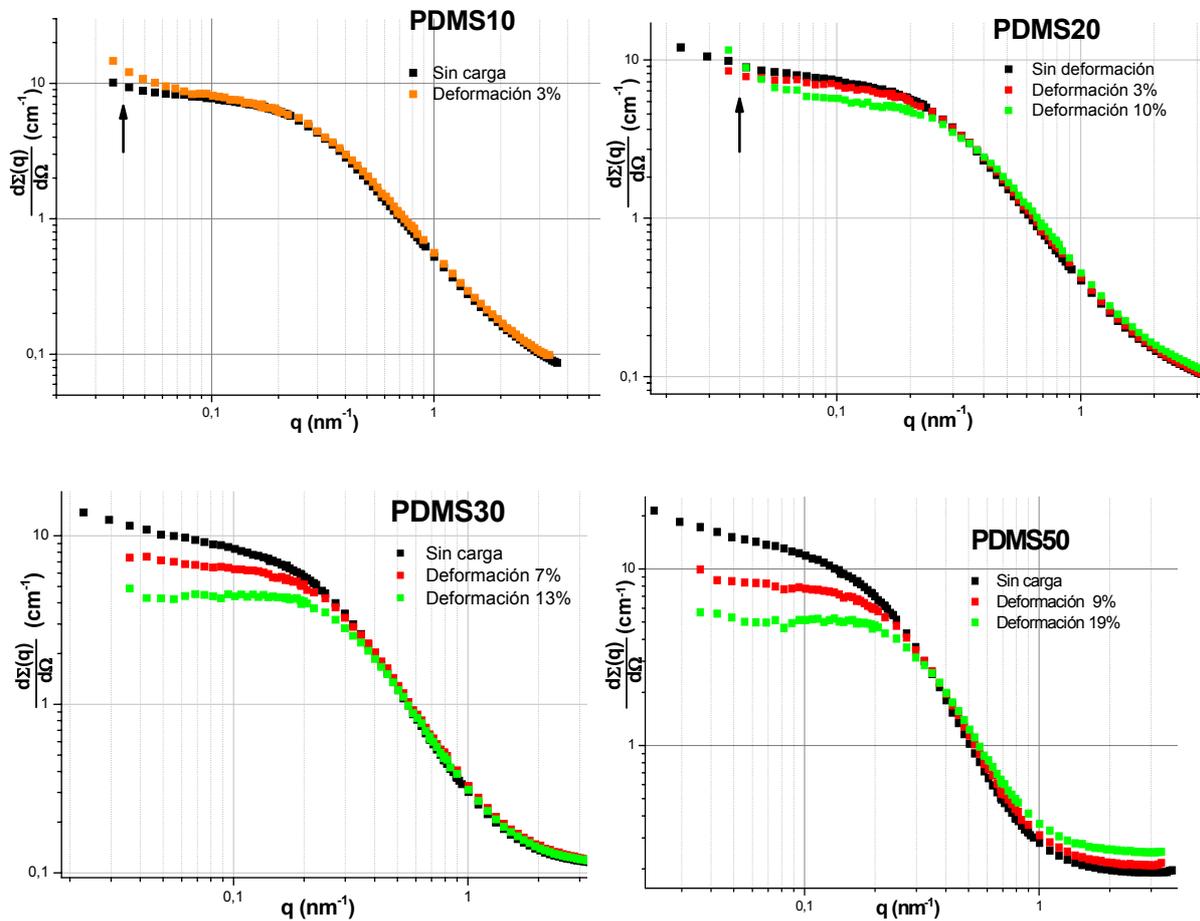


**Figura 3.9.** Se muestra una comparativa entre las intensidades promediadas en las direcciones paralela y perpendicular para la muestra DPSM40. Las curvas del 15, 27% y 36% de deformación en la figura PDMS40 paralela están cortadas (flecha) donde comienza una reflexión (mostrada en el gráfico insertado) provocada por el acero del portamuestras debido a un defecto del montaje.

Se podría argumentar que el descenso de intensidad observado en esta dirección se debe a que la compresión incrementa el volumen de muestra irradiado provocando mayor absorción, y la consecuente disminución observada de la intensidad. Sin embargo, de ser así, este fenómeno estaría presente en ambas direcciones, y en la dirección perpendicular no se observa. Por lo tanto, los cambios observados en la dirección paralela se deben a cambios provocados por la deformación.

Observando la forma general de las curvas en la dirección paralela a la carga, según aumentamos la deformación (Figura 3.9 derecha y Figura 3.10) podemos constatar que no hay cambios bruscos, sino una evolución continua. Puede observarse en las muestras PDMS10 y PDMS20 que la rampa por debajo de  $q=0.04 \text{ nm}^{-1}$  va incrementándose paulatinamente con la carga, mientras que en las muestras PDMS30 y PDMS50 esta rampa va desapareciendo (no disponemos de información en ese rango de  $q$  para la muestra PDMS40, ver figura 3.9). La lectura que puede hacerse de esto es la siguiente: en ausencia de carga, en el material con poco contenido orgánico (10%-20%) tenemos los agregados formando una superestructura en una ordenación de varios niveles jerárquicos. Debido a la compresión uniaxial, esta superestructura va disminuyendo de tamaño, lo que provoca que su señal se desplace hacia valores mayores de  $q$ , generando ese aumento observado de la rampa. Sin embargo, en los de alto contenido orgánico (a partir de un 30% de PDMS) esta rampa desaparece gradualmente debido a que el acercamiento entre los elementos estructurales provoca que los entramados poliméricos se plieguen, se reordenen, se entrecrucen y solapen, pasando a formar un continuo y haciendo desaparecer la identidad de esta superestructura,

y consecuentemente su señal de scattering. Por otra parte, merece ser destacado que en todo momento las curvas mantienen una zona de Guinier bien definida, lo que indica que se mantiene el grado de monodispersión y homogeneidad en la estructura.



**Figura 3.10.** Intensidades promediadas en las direcciones paralela (||) para las distintas muestras, y para las deformaciones indicadas.

*a) Contraste*

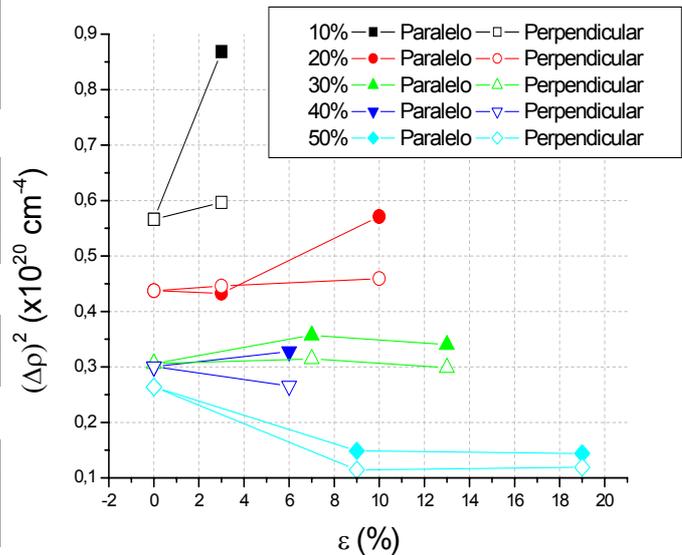
Si calculamos el valor del invariante de Porod de manera análoga al apartado anterior, podemos obtener el contraste  $(\Delta\rho)^2$  de las muestras en función de la carga aplicada. De este modo, si observamos los valores obtenidos (tabla 3.8), podemos ver que no describen un comportamiento monótono con la deformación.

La figura 3.11 representa el contraste de neutrones corregidos utilizando el valor experimental de la invariante de Porod y la densidad aparente. La incorporación del polímero produce una disminución del contraste respecto de la sílice pura (puntos correspondientes al 0% de deformación), cuyo valor es de  $12.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ . Al aplicar la carga, para las muestras de bajo contenido orgánico PDMS10 y PDMS20 sí se observa un aumento

del contraste sin duda provocado por el ligero aumento de la densidad debido a la deformación, mientras que para el resto no se observa un aumento tan significativo.

PDMS10	$Q_0$ ( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ )	$(\Delta\rho)^2_{\text{exp}}$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ )	
		$\parallel$	$\perp$
$\epsilon = 0\%$	0.2136	0.566	
$\epsilon = 3\%$	0.3281	0,869	0,596
<b>PDMS20</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.1658	0.438	
$\epsilon = 3\%$	0.1642	0,433	0.446
$\epsilon = 10\%$	0.2164	0,571	0.459
<b>PDMS30</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.1244	0.306	
$\epsilon = 7\%$	0.1452	0,357	0.314
$\epsilon = 13\%$	0.1382	0,340	0.299
<b>PDMS40</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.1235	0.300	
$\epsilon = 6\%$	0.1376	0,328	0.266
<b>PDMS50</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.1112	0.264	
$\epsilon = 9\%$	0.0608	0,148	0.115
$\epsilon = 19\%$	0.0326	0,144	0.118

**Tabla 3.8.** Valores del invariante de Porod y del contraste calculado en la dirección paralela  $\parallel$  y perpendicular  $\perp$ , para las distintas muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ ). Las curvas de la muestra PDMS40 afectadas por la reflexión no han sido analizadas.



**Figura 3.11.** Diferencias entre el contraste calculado en la dirección paralela  $\parallel$  y perpendicular  $\perp$ , para las distintas muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ )

Por otro lado, en la figura también se observan las diferencias que se producen en las direcciones perpendicular y paralela. Un mayor contraste en la dirección paralela nos indica un mayor grado de compresión. También es de destacar que, mientras que para bajas concentraciones de polímero el contraste aumenta, para altas concentraciones disminuye. En el primer caso gobierna la matriz inorgánica de sílice que al comprimirse provoca el aumento del contraste. En el caso contrario (40%, 50%), donde el aerogel está formado mayoritariamente por la matriz orgánica del entramado polimérico, bajo deformación aumenta la presencia relativa de PDMS, provocando una disminución del contraste.

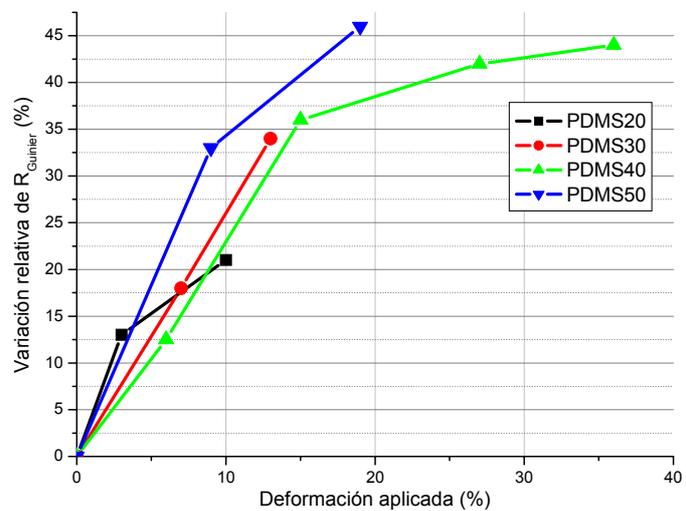
*b) Radio de Guinier y volumen de correlación*

Las representaciones de Guinier para las distintas muestras permiten calcular parámetros estructurales tales como el tamaño característico de la estructura y su volumen. Un primer estudio lo realizamos sobre las curvas paralela y perpendicular de la muestra

PDMS40, al ser ésta la que soporta mayores deformaciones. Los resultados se muestran en la tabla 3.9. Se comprueba que para las curvas en la dirección perpendicular se observa un pequeño aumento del radio de Guinier, mientras que en la dirección paralela a la carga la reducción es considerable. Según esto hemos de concluir que las partículas que forman la estructura, al recibir la carga se deforman pasando de tener una forma esférica (isotrópica), a achatarse en la dirección de la carga y expandirse en la dirección perpendicular. Es decir, se observa que pasamos de tener esferas a esferoides achatados. Si estudiamos la relación que existe entre la deformación relativa perpendicular y paralela a la carga, es decir, un análisis de la relación de Poisson  $\nu$  de los elementos estructurales encontramos, por ejemplo para la muestra del 40% de PDMS, un valor de  $\nu=0.25$ , valor similar al citado para estos materiales.

PDMS40		
Deformación	$R_G \perp$	$R_G \parallel$
0%	6.4	6.4
6%	6.6	5.6
15%	6.7	4.1
27%	6.9	3.7
36%	7.1	3.6

**Tabla 3.9.** Comparativa de los valores de radio de Guinier para las direcciones perpendicular y paralela a la carga aplicada para distintas deformaciones.



**Figura 3.12.** Relación entre la deformación aplicada y la variación del radio de Guinier.

Si observamos los valores de los radios de de Guinier en la dirección paralela para el conjunto de aerogeles expuestos en la tabla 3.10, comprobamos que en todos los casos se reduce su tamaño con la carga soportada, por tanto, la estructura es homogénea por encima de una distancia cada vez más corta. Así, tenemos que los centros dispersores a esta escala de tamaños soportan en gran parte la deformación impuesta exteriormente. Si analizamos en detalle la variación del tamaño macroscópico de la muestra (la deformación impuesta por la carga) y la variación relativa del radio de Guinier de las distintas muestras, respecto de los valores sin carga, permite construir la figura 3.12. En ella podemos comprobar cómo la relación entre la compresión de la muestra y el descenso del radio de Guinier, (la pendiente de la curva), para pequeñas deformaciones (<20%) aumenta con el contenido orgánico. Podemos constatar con esto que las cadenas poliméricas que rodean los agregados de sílice son las primeras en responder y acomodarse a los estados deformados. Además, esta

relación es mayor que 1:1, lo que nos indica que otros niveles estructurales de otras escalas de tamaños se deforman mucho menos que la deformación promedio macroscópica. Una vez alcanzadas grandes compresiones, la deformación de estos centros dispersores encuentra una saturación, lo que indica que la estructura protagoniza el proceso de deformación a una escala superior.

El volumen de correlación de las partículas mostrado en la tabla 3.10, obtenido según la ecuación [15] (capítulo 3) sobre las curvas en la dirección paralela. Esto implica que los volúmenes reales serán superiores ya que habría que combinar estos datos con los obtenidos en la dirección perpendicular. Sin embargo, lo interesante de este análisis es estudiar la evolución de estos volúmenes (Tabla 3.10) con la carga aplicada para las distintas muestras. De este modo podemos comprobar cómo existe una brusca reducción de estos volúmenes con los radios de Guinier según aumenta la carga.

PDMS10	Rg (nm)	I(0) (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>c</sub> (nm <sup>3</sup> )	Rg <sup>equiv</sup> (nm)
ε= 0%	4.6	8.28	756	4.39
ε= 3%	4.6	8.45	509	3.83
<b>PDMS20</b>				
ε= 0%	4.8	7.81	930	4.68
ε= 3%	4.6	7.30	878	4.59
ε= 10%	4.2	5.97	545	3.92
<b>PDMS30</b>				
ε= 0%	5.8	9.34	1481	5.47
ε= 7%	5.0	6.84	929	4.68
ε= 13%	4.0	4.78	683	4.22
<b>PDMS40</b>				
ε= 0%	6.4	11.84	1893	5.93
ε= 6%	5.6	9.44	1354	5.31
ε= 15%	4.1	5.84		
ε= 27%	3.7	4.38		
ε= 36%	3.6	3.77		
<b>PDMS50</b>				
ε= 0%	7.1	14.06	2496	6.50
ε= 9%	5.1	8.42	2652	6.64
ε= 19%	4.1	5.55	1803	5.84

**Tabla 3.10.** Valores obtenidos, en la dirección paralela, del radio de Guinier  $R_g$ , intensidad a ángulo nulo  $I(0)$ , volumen de correlación  $V_c$  y radio de Guinier  $R_g^{equiv}$  equivalente obtenido como el radio correspondiente a una esfera homogénea de volumen  $V_c$ .

Con respecto al radio de Guinier equivalente ( $R_{g, \text{equiv}} = (3/5)^{1/2} R_{\text{esfera de correlación}}$ ) comprobamos que cumple la misma tendencia que los propios radios de Guinier, con valores muy similares, por lo que podemos pensar que el radio de Guinier da el tamaño de las unidades estructurales. Una vez más, esto nos indica que estamos ante aglomerados cuasi-esféricos que se achatan ante la carga aplicada. Sin embargo, es significativo que el descenso de las muestras del 10% y 20% es similar, mientras que este radio equivalente en las muestras del 30% al 50% es menor que el del propio radio de Guinier. Esto puede ser un reflejo de la pérdida de esfericidad en las muestras, lo que a su vez se ve apoyado por el aumento de la diferencia entre el  $R_g$  calculado y el obtenido a partir del volumen de correlación.

c)  $Q_1$  y longitud de correlación

Por otro lado, calculando el momento de primer orden de la intensidad podemos obtener la longitud de correlación  $l_c$  (Ecuación [17], capítulo 3) y la longitud de cuerda de la fase sólida ( $l_s = (1-P)l_c$ , siendo  $P$  la porosidad) cuyos valores se muestran en la tabla siguiente.

PDMS10	$Q_1$ ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )	$l_c$ (nm)	$l_s$ (nm)
$\epsilon = 0\%$	1.231	18.1	5.07
$\epsilon = 3\%$	1.333	12.8	3.57
<b>PDMS20</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.863	16.3	5.07
$\epsilon = 3\%$	0.907	17.4	5.39
$\epsilon = 10\%$	0.914	13.3	4.11
<b>PDMS30</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.716	18.1	6.51
$\epsilon = 7\%$	0.730	13.5	4.85
$\epsilon = 13\%$	0.623	16.6	5.97
<b>PDMS40</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.634	16.1	6.61
$\epsilon = 6\%$	0.688	15.7	6.44
<b>PDMS50</b>			
$\epsilon = 0\%$	0.607	17.1	7.54
$\epsilon = 9\%$	0.538	27.0	11.89
$\epsilon = 19\%$	0.536	27.7	12.20

Tabla 3.11. Valores del momento de primer orden de la intensidad  $Q_1$ , juntamente a la longitud de correlación  $l_c$  y la longitud de la cuerda de la fase sólida  $l_s$ .

Podemos observar cómo la aplicación de la carga comprime la estructura provocando el descenso observado en las longitudes características. Sin embargo hay algunos comportamientos anómalos, especialmente en las muestras de alto contenido

orgánico (PDMS50, que aumenta), que podrían explicarse debido a que el efecto del aumento de la incoherencia no haya sido eliminado correctamente, y falsifique los valores de  $Q_1$ , o al incremento del entramado y entrecruzamiento de las cadenas.

d) Ley de Porod

Del análisis de la última parte de las curvas de intensidad de los sistemas cargados, dentro del rango de la radiación coherente, obtenemos los valores de la constante de Porod (obtenida según el criterio de la figura 3.3), relación superficie-volumen y superficie específica, que se muestran en la tabla 3.12. Debido a que con la carga, aumenta el fondo de radiación incoherente, la imprecisión en estos cálculos también puede aumentar. Sin embargo, aparecen ligeros descensos en los valores de la superficie específica en las muestras PDMS10, PDMS20 y PDMS30, que pueden entenderse debido a que con la compresión las cadenas poliméricas se pliegan, reduciendo el espacio y la porosidad accesible al  $N_2$ .

PDMS	$K_p$ ( $\times 10^{28} \text{ cm}^{-5}$ )	$S_V$ ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	$S_{SANS}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>PDMS10</b>				
$\epsilon = 0\%$	0.2179	613	1091	819
$\epsilon = 3\%$	0.2344	430	765	
<b>PDMS20</b>				
$\epsilon = 0\%$	0.1699	618	1084	926
$\epsilon = 3\%$	0.1700	662	1161	
$\epsilon = 10\%$	0.1927	537	942	
<b>PDMS30</b>				
$\epsilon = 0\%$	0.1284	667	1046	887
$\epsilon = 7\%$	0.1388	618	969	
$\epsilon = 13\%$	0.1327	621	974	
<b>PDMS40</b>				
$\epsilon = 0\%$	0.1150	609	909	420
$\epsilon = 6\%$	0.1263	613	915	
<b>PDMS50</b>				
$\epsilon = 0\%$	0.1038	626	920	516
$\epsilon = 9\%$	0.1161	1244	1829	
$\epsilon = 19\%$	0.1322	1459	2146	

Tabla 3.12. Valores de la constante de Porod,  $K_p$ , relación superficie-volumen  $S_V$ , y superficie específica  $S_{SANS}$ , de las muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ ).

La muestra PDMS40 se encuentra en un estado intermedio, entre lo ya explicado, y el comportamiento de la muestra de máximo contenido orgánico. Esta muestra PDMS50 presenta un aumento de la superficie específica muy importante (+200%) al imponerle una deformación de sólo el 20%, más relevante si cabe, al compararla con la superficie obtenida

del análisis BET. Para interpretar estos últimos datos debemos tener en cuenta que, por un lado, esta muestra presenta ya de por sí la mayor cantidad de radiación incoherente, y por otro lado, que al aplicar la carga, en fondo incoherente crece en todas las muestras. Por esto, es muy probable que este aumento espectacular de la superficie específica de la muestra sea un artefacto debido al método utilizado, y además nos esté indicando los límites de validez del criterio escogido para calcular estos parámetros. Para evitar esta incomodidad en futuros experimentos, se consideran diversas técnicas como por ejemplo sintetizar el polímero utilizando agua pesada, que evite la presencia de los átomos de hidrógeno en las cadenas del PDMS.

*e) Ley de potencia y ley de Debye*

Si nos fijamos en la zona de ley de potencia de las curvas (Figura 3.10), existe un tenue pero significativo aumento de la pendiente con el contenido polimérico que nos habla de una leve evolución de la estructura interna de las partículas dispersoras (Tabla 3.13).

PDMS10	m	$a_{\text{DEBYE}}$ (nm)
$\epsilon = 0\%$	1.9	2.09
$\epsilon = 3\%$	1.9	2.05
<b>PDMS20</b>		
$\epsilon = 0\%$	2	2.27
$\epsilon = 3\%$	2	2.19
$\epsilon = 10\%$	2	1.89
<b>PDMS30</b>		
$\epsilon = 0\%$	2.1	2.51
$\epsilon = 7\%$	2.1	2.33
$\epsilon = 13\%$	2.1	1.96
<b>PDMS40</b>		
$\epsilon = 0\%$	2.4	2.99
$\epsilon = 6\%$	2.4	2.58
$\epsilon = 15\%$	2.3	2.19
$\epsilon = 27\%$	2.0	1.71
$\epsilon = 36\%$	1.7	1.51
<b>PDMS50</b>		
$\epsilon = 0\%$	2.5	3.16
$\epsilon = 9\%$	2.3	2.56
$\epsilon = 19\%$	2.2	2.08

**Tabla 3.13.** Valores de la longitud de correlación de Debye  $a$  junto con el valor de la pendiente de la ley de potencia, en función de la deformación aplicada ( $\epsilon$ ).

Con la aplicación de la carga, en las muestras de poco contenido orgánico no hay variaciones observables. Sin embargo, el descenso de la pendiente con la aplicación de la carga observado en las muestras PDMS40 y PDMS50 en la dirección paralela a la carga nos está indicando que, sin dejar de ser fractales de masa, disminuye el entrecruzamiento de cadenas orgánicas y sílice porosa, debido al ordenamiento impuesto por la carga mecánica. Es significativo el hecho de que, para estas muestras, la evolución del elemento estructural pasa de estar muy entrecruzado y enredado ( $m$  cercano a 3) a estados más abiertos debido a que las cadenas orgánicas se alinean ( $m$  cercano a 1) pasando por una situación de ovillo aleatorio gaussiano ( $m=2$ ).

Hay que señalar que para los estados muy deformados la presencia de la radiación incoherente oculta el posible alcance de esta zona lineal, a la vez que dificulta la determinación de su exponente. Por ello, especialmente en las muestras muy deformadas, debe considerarse este valor como un primer acercamiento al estudio de la posible geometría fractal, más que un resultado cuantitativo preciso.

Por otro lado, el ajuste de la ley de Debye a las curvas (Ecuación [21], capítulo 3), nos conduce hacia unos resultados que nos indican que las estructuras en las escalas más pequeñas evolucionan de la misma manera que las estructuras de un nivel superior, caracterizadas por el radio de Guinier. Es decir, conforme la carga aumenta, el radio disminuye en todos los casos.

### 3.3.- Ajustes de modelos

Para una explicación conjunta de toda la curva se ha considerado ajustar algunos de los modelos teóricos que consideran dos tamaños típicos como por ejemplo una combinación del modelo del ovillo aleatorio gaussiano con el modelo de Onuki (Ecuación [26], capítulo 3). La razón para utilizar el modelo de ovillo aleatorio para la parte central es discutir la hipótesis de que los agregados elementales de la estructura se encuentran formados por una corteza de ovillo aleatorio que engloba un corazón de sílice microporosa. Mientras, para ajustar la rampa de bajo  $q$  se ha utilizado el modelo de A. Onuki, que indicaría la existencia de una agregación de los anteriores ovillos.

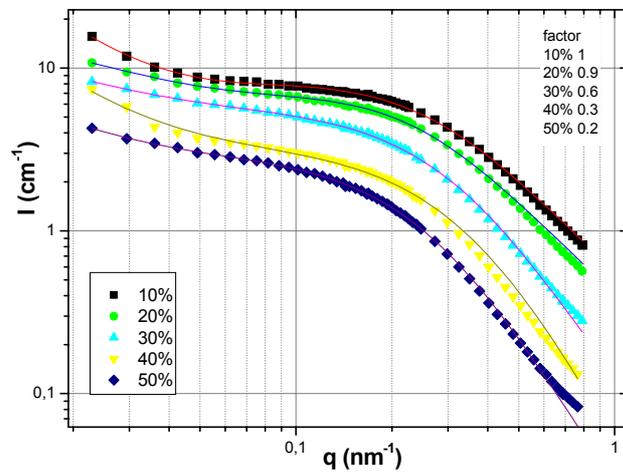
#### *a) Muestras sin carga*

En los ajustes mostrados en la figura 3.13 se puede comprobar cómo las curvas se ajustan bien a estos modelos de dos tamaños típicos. La rampa inicial a bajo  $q$  se reproduce

por el término de Onuki con bastante exactitud en todos los casos, mientras que el modelo de ovillo aleatorio reproduce satisfactoriamente el hombro así como la caída de la intensidad. Los valores de los tamaños típicos del ovillo aleatorio se muestran en la tabla 3.14.

Este buen ajuste teórico apoya la descripción que hemos venido realizando de estos materiales que plantea que la estructura se forma por agregados de sílice envueltos por ovillos aleatorios<sup>24,25</sup> de cadenas poliméricas para los aerogeles con contenidos bajos. Además, es significativo que este modelo *vea* objetos dispersores - ovillos - mayores que el modelo de Guinier, lo que apoya la idea de la existencia de una corteza de cadenas orgánicas enredadas formando el exterior de los centros dispersores.

Modelo		
Ovillo Aleatorio Gaussiano + Onuki		
Muestra	$R_{RC}$ (nm)	$R_{Onuki}$ (nm)
PDMS10	5.6	-
PDMS20	6.7	109
PDMS30	6.0	60
PDMS40	6.3	-
PDMS50	7.0	104



**Tabla 3.14.** Parámetros de ajuste del modelo de Ovillo Aleatorio Gaussiano  $R_{RC}$  y de Onuki  $R_{Onuki}$  para la serie de aerogeles híbridos. Las muestras PDMS10 y PDMS40 no mostraron convergencia en la zona de bajo  $q$ .

**Figura 3.13.** Curvas de intensidad y sus ajustes según el modelo de Ovillo Aleatorio + Onuki. Se han multiplicado por el factor arbitrario indicado en la gráfica para mayor claridad.

Para explicar la rampa inicial hemos utilizado un modelo que nos da unos radios típicos que pueden entenderse como los tamaños de las superestructuras que quedan ocultas en nuestro ámbito de estudio. Los tamaños obtenidos en los ajustes se muestran en la tabla 3.13. Dado que disponemos de pocos valores para el ajuste de la superestructura, no ha sido posible encontrar convergencia para las muestras PDMS10 y PDMS40. Por lo tanto, estos ajustes deben entenderse como un apoyo a la descripción de la estructura en varios niveles jerárquicos donde los valores expuestos han de considerarse como una estimación del orden de magnitud de este nivel superior, formada por empaquetamientos de los ovillos de cadenas orgánicas y agregados de sílice y las constricciones elásticas entre ellos. Por lo tanto, consideramos esta parte del estudio teórico como un incentivo más para realizar

experimentos de scattering a muy bajo ángulo (USAS, *Ultra Small Angle Scattering*) con los que poder resolver la estructura en escalas de decenas y centenas de nanómetros.

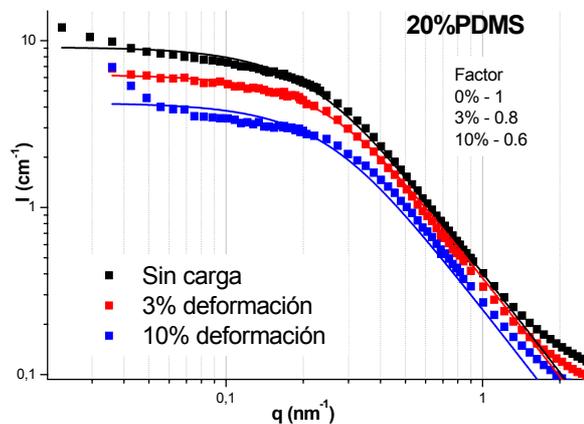
b) *Muestras con carga*

En general, el modelo utilizado muestra peor ajuste en los sistemas cargados. Por un lado, el modelo de ovillo aleatorio deja de tener sentido ya que al aparecer la carga aplicada desaparecen las orientaciones aleatorias, lo que desvía a las cadenas poliméricas del modelo de ovillo aleatorio. Por otro, lado la aplicación de la carga hace que desaparezca la rampa de bajo  $q$ , quedando sin sentido el discurso de la existencia de una superestructura.

En la figura 3.14 se representan de nuevo las curvas de intensidad en la dirección paralela a la carga, sobre las que se han ajustado el modelo de ovillo aleatorio gaussiano. Si observamos la parte central del diagrama, vemos cómo el ajuste teórico va alejándose de los puntos experimentales, lo que indica que los centros dispersores van alejándose de esta descripción debido a que con la aplicación de la carga estas cadenas se pliegan y se desplazan. El análisis del tamaño típico desvelado por el modelo nos confirma la disminución de los centros dispersores con la aplicación de la carga.

Ovillo Aleatorio Gaussiano		
Deformación	$R$ (nm)	$B$
0%	6.7	18.3
3%	5.7	15.6
10%	5.8	*

**Tabla 3.15.** Parámetros de ajuste, radio  $R$ , y constante de proporcionalidad  $B$ , para la muestra PDMS20 para distintas cargas.



**Figura 3.14.** Curvas de intensidad de la muestra PDMS20 (puntos) y sus ajustes según el modelo de ovillo aleatorio gaussiano (líneas). Las curvas se han multiplicado por un factor arbitrario para mayor claridad.

El ajuste de las muestras de contenidos superiores en fase orgánica bajo carga según el modelo del ovillo aleatorio presenta características similares a lo expuesto para la muestra PDMS20. Es decir, el buen ajuste que se obtiene sin carga se pierde con la aplicación de la

carga uniaxial. Se confirma lo explicado anteriormente, a saber, la ordenación y deformación de esta corona de cadenas orgánicas enredadas y entrecruzadas alrededor de los agregados de sílice con la aplicación de la carga. Esto nos indica que en los primeros instantes de la compresión las cadenas pierden su desorden en respuesta a la deformación impuesta, deformando los ovillos y perdiendo esa aleatoriedad en la dirección paralela a la carga.

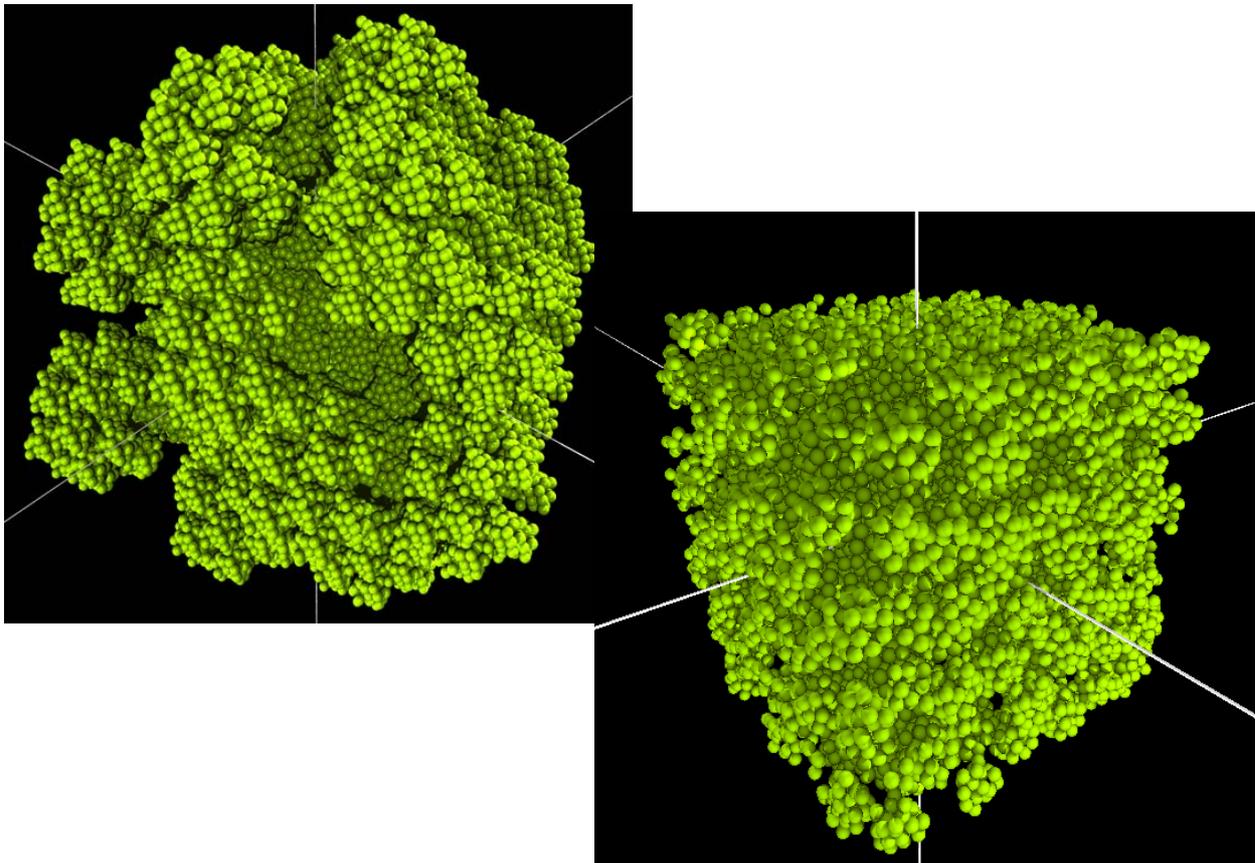
## 4.- MODELOS ESTRUCTURALES

En este apartado se presentan los modelos estructurales generados por el algoritmo del modelo de racimo, y además se presentan también los resultados de las distintas técnicas de caracterización. Igualmente, se discute en todo momento la capacidad de estos modelos para simular las estructuras de los materiales estudiados en esta tesis. Los resultados se separan en cuatro apartados: textura de aerogeles inorgánicos, textura de aerogeles híbridos, propiedades mecánicas y simulación de scattering a bajo ángulo.

### 4.1.- Aerogeles inorgánicos

#### a) Modelos generados

El algoritmo de construcción de los modelos de racimo genera distintos sistemas en función de los parámetros que se le impongan, como el número de niveles, capas en cada nivel, distancia de contacto, etc. Algunas imágenes<sup>26</sup> de los sistemas con los que hemos trabajado se muestran a continuación.



**Figura 4.1.** Imágenes de dos modelos de racimo. Izquierda, un modelo completo de tres niveles jerárquicos. Derecha, la caja de simulación recortada de un sistema de dos niveles.

En estas imágenes se puede comprobar el carácter jerárquico de estos modelos estructurales. Una vez que el sistema queda generado (figura 4.1, arriba) se recorta de él el mayor cubo en el que el sistema queda inscrito (figura 4.1, abajo) y se aplican las condiciones de contorno en las técnicas de caracterización, si fuera necesario. La creación de imágenes ha sido una herramienta muy buena de comprobación y de contrastación de resultados, análogo a un microscopio que nos desvela qué ocurre en escalas que no podemos ver.

*b) Textura de aerogeles inorgánicos*

De cara a reproducir la textura de aerogeles inorgánicos, se tomaron como objetivos dos muestras caracterizadas en trabajos anteriores.<sup>27,28</sup> En ambos casos, se trata de simular las estructuras de aerogeles preparados a partir de TEOS y caracterizadas a partir de experimentos de adsorción de nitrógeno a 77K. Para ello se desarrollaron varios modelos de racimo cuya textura se ajusta a la de los aerogeles objetivo. Los datos de los sistemas reales y los obtenidos de la caracterización de los modelos correspondientes se muestran a continuación, en la tabla 4.1.

<b>SISTEMA REAL #1</b>			<b>SISTEMA REAL #2</b>			
Densidad aparente: <b>0,83 g/cm<sup>3</sup></b>			Radio de la esfera elemental: <b>1,2 nm</b>			
Superficie específica: <b>387-407 m<sup>2</sup>/g</b>			Radio del agregado: <b>4,5 nm</b>			
Volumen poroso: <b>0,73-0,74 cm<sup>3</sup>/g</b>			Superficie específica: <b>640 m<sup>2</sup>/g</b>			
<u>MODELOS</u>			<u>MODELOS</u>			
	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen Poroso (cm <sup>3</sup> /g)		Radio del agregado (nm)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
a)	370±40	0,81±0.05	0,88±0.09	a)	4,5	610±60
b)	380±50	0,80±0.07	0,72±0.08	b)	4,5	670±40

**Tabla 4.1.** Valores de textura de aerogeles reales y la textura de los modelos correspondientes. Los resultados son el promedio de cinco realizaciones distintas y el error la desviación estándar de los resultados.

De la comparación de los resultados expuestos puede deducirse que estos modelos pueden ser un buen ejemplo para la explicación de la estructura final del aerogel. Ajustando poco a poco los distintos parámetros geométricos del modelo de racimo se puede ir afinando en la textura del sistema final, con objeto de encontrar una distribución de esferas al azar que represente la textura del aerogel en concreto. Para estos dos sistemas reales se han

encontrado diversos sistemas cuyas características coinciden con las de los sistemas reales, pero para discriminar entre ellos cuál sería el candidato más apropiado haría falta una caracterización más completa del sistema real.

En el caso del sistema real #2, el dato del radio de las partículas elementales de 1.2 nm es considerado en los modelos como uno de los datos de entrada, a partir del cual se construye y caracteriza el sistema. Partiendo de esferas de este tamaño, se construyeron sistemas cuyos primeros agregados tuvieran 4.5 nm de radio. Se comprueba como esta característica geométrica de la estructura se satisface, al mismo tiempo que el resto de parámetros del sistema se ajustan para que los datos experimentales caigan dentro del intervalo de error.

El alto número de parámetros con los que podemos definir el sistema final confiere a estos modelos un grado muy alto de universalidad, pudiendo representar la estructura de diversos sistemas porosos. Sin embargo, por la propia naturaleza de su generación y por las limitaciones de los equipos informáticos, encontramos que es muy difícil encontrar modelos para sistemas con porosidades o superficies específicas muy elevadas. Para sistemas con más de un 85% de porosidad, o con superficies específicas superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g es complicado encontrar un modelo, considerando que el radio de las esferas elementales debe ser mayor que 1 nm aproximadamente, dado que queremos considerar estas esferas como de sílice convencional y el tetraedro del SiO<sub>2</sub> ronda los 0.24 nm de altura. Y por otro lado, sistemas de 4 niveles jerárquicos tienen varios millones de partículas, por lo que tratar de introducir más niveles para poder conseguir mayor porosidad resulta impracticable en los equipos informáticos de oficina con los que trabajamos. Según esta discusión, queda pendiente explorar algoritmos mixtos de construcción de modelos que consideren combinaciones de este algoritmo con otros que consigan mayores valores de superficie o porosidad, como el DLCA.

Otra de las técnicas desarrolladas para la caracterización de estos modelos de racimo es el cálculo de las distribuciones de tamaño de poro. Por integración de Monte Carlo se obtuvieron las curvas mostradas en la figura 4.2. Las curvas negra y roja están construidas para sistemas de un nivel jerárquico en los que se han variado la distancia de contacto y el radio de la esfera elemental, mientras que la curva azul corresponde a un sistema de dos niveles jerárquicos, en el que el tamaño del primer agregado es de 3 nm, que a su vez está agregado en racimos de 15 nm. Todas las curvas se han normalizado para corresponderse

con una distribución de probabilidad, de manera que el área encerrada bajo la curva sea la unidad.

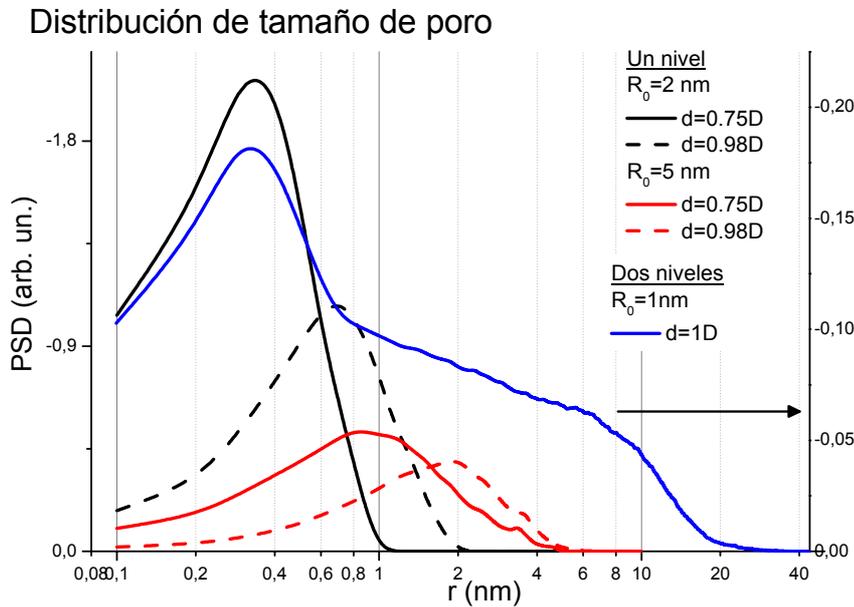


Figura 4.2. Curvas de distribución de tamaño de poro normalizadas, para distintos sistemas.

A la vista de los resultados obtenidos suponiendo la partícula de prueba esférica del tamaño de la molécula de  $N_2$ , se comprueba que en estas distribuciones resultantes el tamaño de poro se ve significativamente afectado por la distancia entre las partículas. Así, podemos ver que para esferas de 2 nm de radio separadas  $d=0.75D$  (3 nm) generan una porosidad de radios alrededor de 0.34 nm, es decir, de un orden de magnitud menor que las esferas. Mientras que para las mismas esferas colocadas casi en contacto duro ( $d=0.98D$ ) la porosidad se presenta con un máximo en los 0.70 nm de radio de poro. Esta relación de tamaños entre radio de la esfera y radio del poro se mantiene para los sistemas de partículas de 5 nm de radio. Es decir, para el sistema más compacto nos encontramos con poros de 0.85 nm de radio, mientras que para el más abierto aparecen poros de 1.80 nm de radio. Esto nos permite establecer una relación lineal entre el radio de poro y el radio de las esferas elementales, para cada distancia en los sistemas generados por este algoritmo. Por otro lado, es significativo que para el sistema mayor (radios 5 nm) la sonda con la que medimos de tamaño finito (0.227 nm) hace una descripción más detallada de la distribución y nos indica la existencia de poros de otros tamaños superiores. En los sistemas más pequeños, (radio 2 nm) este segundo pico en la distribución no es visible a nuestra sonda.

En el sistema de dos niveles se hace notoria la existencia de una ancha distribución de poros desde los formados por el nivel superior de agregación, poros de 10 nm de radio,

hasta la microporosidad que aparece entre las esferas elementales del sistema. Esta distribución de tamaños pone de manifiesto la presencia de diversos niveles jerárquicos en estos sistemas.

En general, se obtienen unas distribuciones de tamaño muy abiertas, indicando gran polidispersidad en los tamaños de poro que se puede encontrar, aunque el método permite la obtención de un pico bien definido en la distribución de tamaños. Este pico nos indica el tamaño de poro característico del sistema, que se encuentra muy sensible a la distancia de contacto. Esta amplitud de la curva de tamaños está provocada por el hecho de que consideremos poros esféricos, por lo que con otros métodos que no partan de esta hipótesis ofrezcan distribuciones de tamaño más estrechas. Pero, a pesar de existir estas técnicas más realistas<sup>29</sup> para la obtención de la distribución de radio de poro, es decir, que describen el espacio poroso sin estar atadas a la restricción de partir de una forma de tamaño de poro esférico, se escogió la integración de Monte Carlo por cuestiones de economía del tiempo de computación, una vez más, condicionados por las limitaciones informáticas.

Los resultados obtenidos en estas primeras pruebas muestran cómo quedan caracterizados los sistemas propuestos, y demuestran que la distribución de radio de poro es una nueva herramienta para contrastar nuestros modelos con los sistemas reales.

#### **4.2.- Modelos de aerogeles híbridos**

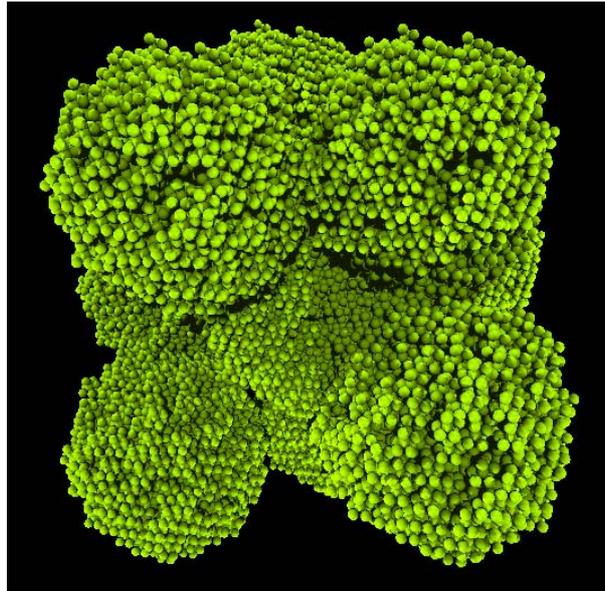
Para la construcción de modelos de aerogeles híbridos y su contrastación con los sistemas reales se adaptaron los programas de creación y caracterización. El objetivo era generar diversos modelos de racimo que emulen las estructuras de los aerogeles híbridos de la serie de PDMS, desde el propio esqueleto de sílice correspondiente, sin contenido orgánico, hasta las muestras con un 60% de PDMS.

##### *a) Imágenes de los modelos híbridos*

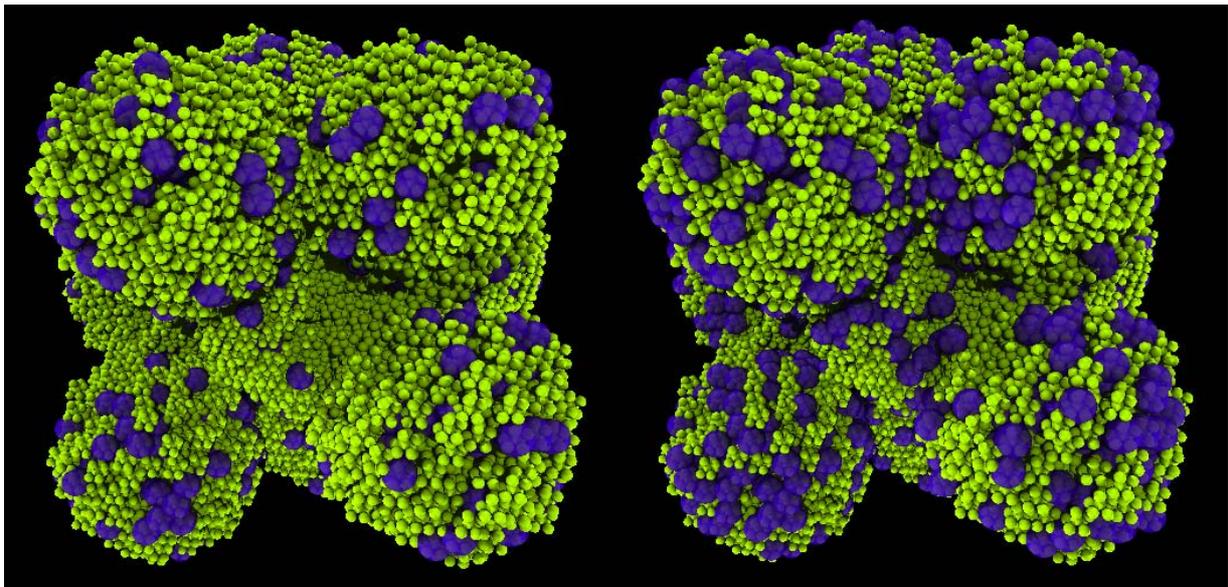
Para construir estos sistemas, partimos de la premisa de que el entramado de cadenas orgánicas se dispone rodeando los agregados del primer nivel del esqueleto. A continuación se muestran algunas imágenes de estos sistemas híbridos. La configuración que reproduce de manera más satisfactoria la textura del aerogel inorgánico de la serie con la que estamos trabajando consistía en 3 niveles jerárquicos, con una sola capa en el primer nivel empaquetados en un segundo nivel con 6 capas que a su vez se empaquetaron en un tercer nivel de una sola capa. El sistema resultante cuenta con más de 50000 partículas. Con esta

configuración se sobrepasa el tamaño mínimo para el cálculo de las propiedades por lo que no es necesario disponer más capas en este tercer nivel para aumentar el tamaño del sistema.

En las imágenes de los modelos híbridos que se muestran a continuación se pueden observar las cortezas poliméricas dibujadas de un azul translúcido, que rodean a los agregados de sílice.



**Figura 4.3.** Modelo de racimo correspondiente al esqueleto de sílice de las muestras híbridas



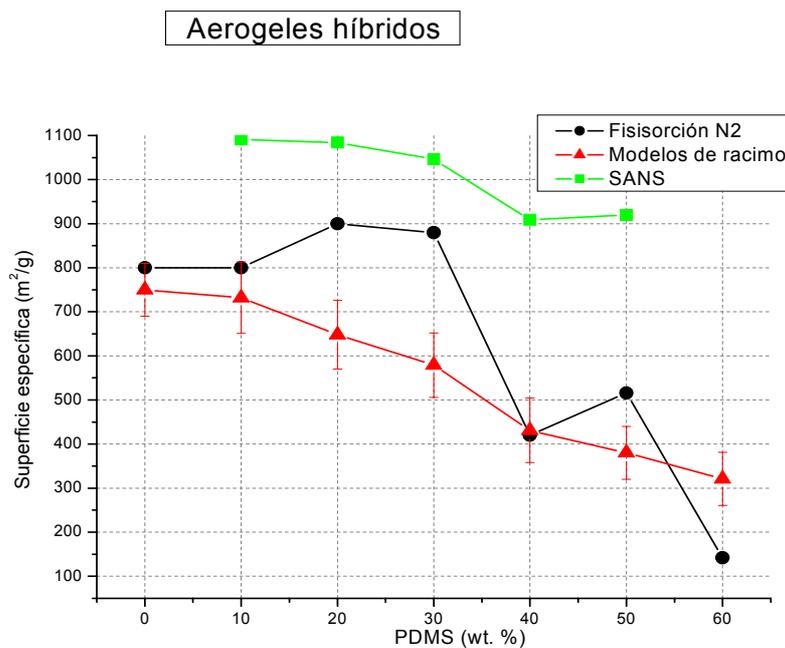
**Figura 4.4.** Modelo de racimo correspondiente al aerogel híbrido con un 20% de PDMS.

**Figura 4.5.** Modelo de racimo correspondiente al aerogel híbrido con un 50% de PDMS.

Una observación que se debe hacer a este primer modelo viene de la completa ausencia del carácter filamentososo que tienen las cadenas de PDMS. En esta simulación se ignora por completo este carácter de la fase orgánica. Además, el propio algoritmo de construcción impide que el PDMS pase a formar una matriz en la que se incrusten agregados de sílice desconectados entre sí, dado que en todo momento parte de crear primero el esqueleto de esferas de sílice conectadas sobre el que se colocan las cortezas orgánicas.

b) Textura de los modelos híbridos

Los resultados de la superficie específica, densidad y porosidad que se han obtenido se muestran en las siguientes gráficas, donde se comparan con los resultados experimentales de fisisorción de  $N_2$  presentados en el apartado 1. Los valores teóricos son el resultado de promediar los valores obtenidos en 5 réplicas distintas de cada modelo.

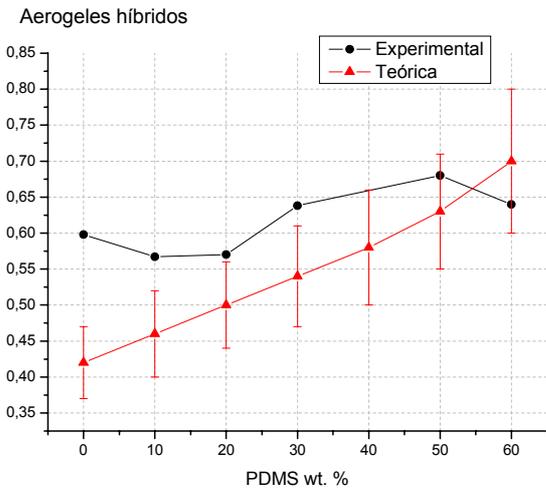


**Figura 4.6.** Comparación entre los resultados de superficie específica teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores experimentales obtenidos por fisisorción de  $N_2$ .

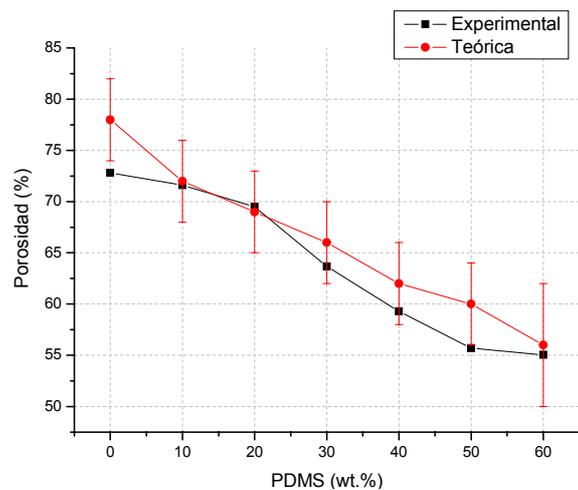
Los valores de la superficie específica obtenida por simulación descienden de manera casi lineal desde los valores de  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  del sistema inorgánico hasta caer por debajo de los  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ . En este sentido, los modelos de racimo reproducen cualitativamente la caída de esta magnitud experimentada por los sistemas reales. Sin embargo es notorio que la tendencia de los sistemas reales dista mucho de ser lineal. Con respecto a esto, es significativo que para poca cantidad de PDMS, la superficie experimental crece. Esto hecho

puede discutirse considerando varios aspectos: por un lado, los valores experimentales de superficie específica (y de la textura en general) están tomados para una única serie de aerogeles, lo que nos impide obtener una mínima estadística. Con unas series de datos promediadas y su error estadístico evaluado, podría confirmarse tanto este ascenso inicial de  $S$ , como manifestarse una tendencia constante. Por otro lado, hemos considerado que la estructura del esqueleto se mantiene inalterada según añadimos PDMS, pero puede que esta suposición no sea exacta.

Con respecto a los modelos, de alguna manera tratan de reproducir esta transición entre los dos tipos de materiales que se obtienen a ambos lados del 40% de concentración orgánica. Para ello, el planteamiento ha sido el siguiente: para sistemas de menos del 40% de PDMS a las partículas de  $N_2$  se les permite acceder al interior de las cortezas poliméricas, mientras que para el 40% o más, el interior está prohibido. Debido a esto aparece una pequeña caída de los valores teóricos al alcanzar esta concentración crítica, pero que está muy lejos de reproducir la caída real.



**Figura 4.7.** Comparación entre los resultados de densidad teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores experimentales obtenidos por medida directa, excepto para la muestra PDMS60, donde se ha utilizado la densidad derivada de fisisorción de  $N_2$ .



**Figura 4.8.** Comparación entre los resultados de porosidad teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores obtenidos a partir de los cálculos geométricos, excepto para la muestra PDMS60, donde se han utilizado la porosidad derivada de fisisorción de  $N_2$ .

La observación de los resultados de densidad geométrica y porosidad frente a concentración de PDMS creciente confirman que los modelos reproducen cualitativamente la tendencia de los resultados reales, mientras que se mantienen relativamente alejados de los valores concretos. Con respecto a la densidad, se observa una pequeña tendencia lineal para la serie a partir del 10% que los modelos de racimo reproducen muy bien, incluyendo varios de los resultados dentro del intervalo de error estadístico. Sin embargo la densidad

experimental de la muestra inorgánica se separa de esta tendencia, lo que apoya la idea de que la estructura inorgánica es ligeramente distinta al esqueleto inorgánico de los aerogeles híbridos. Y esta pequeña modificación que introducen estas pequeñas cantidades de PDMS en la estructura puede consistir en una ligera expansión de la misma, como se ha expuesto en el caso de otros sistemas similares<sup>2</sup> permitiendo el aumento de la porosidad así como de la superficie específica. Los modelos de racimo híbridos de los sistemas con menos del 40% de PDMS permiten el acceso al interior de las cortezas a la partícula de prueba, mientras que para el 40% o más se le prohíbe el acceso al interior. Este cambio cualitativo en el algoritmo del cálculo de la porosidad, al igual que ocurrió antes con la superficie específica se muestra insuficiente para reproducir el salto cualitativo que sufre esta magnitud en torno al 40% de contenido orgánico.

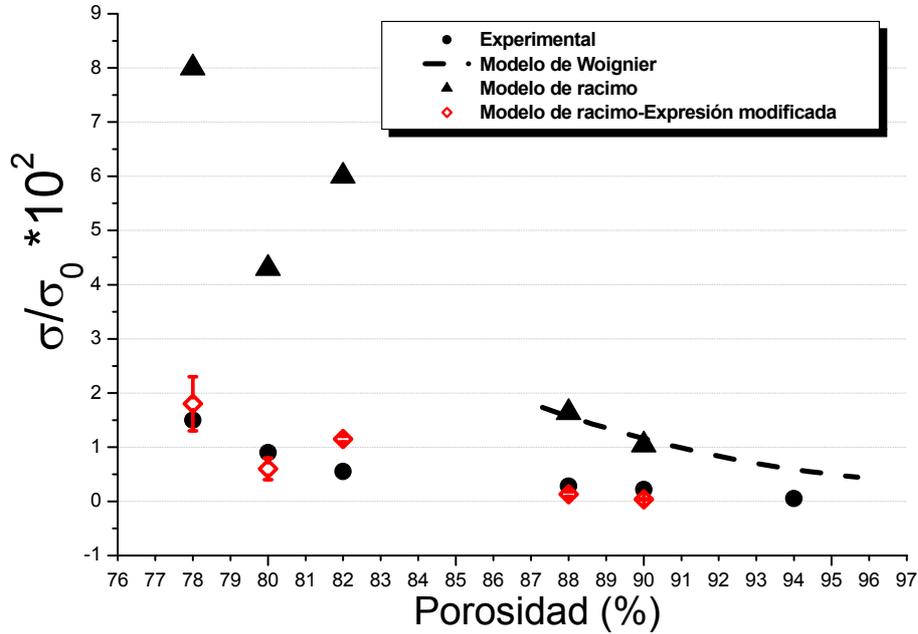
En general, sí se obtiene una buena correlación entre los resultados teóricos y los experimentales, por lo que los modelos de racimo pueden servir para representar sus estructuras, además de apoyar la idea de que los entramados de cadenas poliméricas se colocan en torno al primer nivel estructural.

Luego, en primera aproximación, se comprueba que la hipótesis de que el esqueleto de sílice permanece constante es válida. En los modelos, las cortezas se colocan una vez el esqueleto está definido, por lo que la fase orgánica recubre los agregados ocupando cierto volumen e impidiendo el acceso del nitrógeno a las caras exteriores de los agregados recubiertos. De este modo se imposibilita que al añadir PDMS pueda crecer o siquiera permanecer constante parámetros como la superficie específica o la porosidad. Esto implica que el algoritmo de creación deberá modificarse para permitir de alguna manera que la adición de pocas cantidades de polímero no reduzca la superficie del esqueleto expuesta al N<sub>2</sub>, sino que añada su propia superficie a la propia del esqueleto. Es decir, que para mejorar cuantitativamente los modelos y sus resultados habrá que mejorar el algoritmo de construcción del modelo.

### **4.3.- Una aplicación de los modelos al cálculo de las propiedades mecánicas**

En un primer acercamiento al estudio de las propiedades mecánicas en función de la estructura, se han estudiado los resultados presentados por Woignier et col.<sup>30</sup> En la figura 4.9 se representan sus resultados experimentales junto a los obtenidos a través de los modelos de racimo. Para este fin se construyó una serie de modelos de racimo que reproduce la

textura de las muestras de la referencia citada y sobre estos modelos de racimo se calcularon las fuerzas normalizadas.



**Figura 4.9.** Relación de la fuerza normalizada frente a la porosidad. Los valores experimentales y de Woignier están tomados de referencia [29]. El error experimental queda dentro del espesor de los datos. El error en los valores de los modelos de racimo utilizando la expresión modificada corresponde a la desviación estándar de 5 realizaciones distintas.

Como puede verse, a pesar de la simplicidad del modelo de esferas de T. Woignier, describe cualitativamente bien, utilizando la expresión de Rumpf<sup>31</sup> para la cohesión entre esferas, la tendencia de esta fuerza normalizada de los aerogeles frente a su porosidad. Del mismo modo, la fuerza normalizada calculada con el modelo de racimo también desciende siguiendo una tendencia similar a los resultados experimentales, e incluso reproducen los valores obtenidos por Woignier. Pero ambos conjuntos de resultados se quedan por encima de los valores experimentales, especialmente alejados en los sistemas de baja porosidad.

Con la intención de mejorar cuantitativamente estos resultados, hemos modificado la expresión final de la fuerza normalizada (ecuación 3 en capítulo 4). Esta expresión indica que la fuerza normalizada es directamente proporcional al área relativa del cuello de solapamiento, i. e.,  $\sigma/\sigma_0 \propto (a/R)^2$ . En lugar de esto, hemos asumido que la fuerza normalizada debe depender directamente del volumen compartido por las esferas empaquetadas. Para ello, consideramos la expresión del casquete esférico:

$$V(h) = \pi R h^2 - \pi h^3/3 \quad [1]$$

Por lo tanto, el volumen reducido compartido  $\varphi$  por dos esferas que solapan y están a una distancia  $d$ , puede ser expresado por la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{3}{4}(1-d)^2 - \frac{1}{4}(1-d)^3 \quad [2]$$

Por lo tanto, el factor  $(a/R)^2$  ha sido sustituido por este nuevo factor del volumen solapado reducido, quedando la expresión de la fuerza normalizada como sigue:

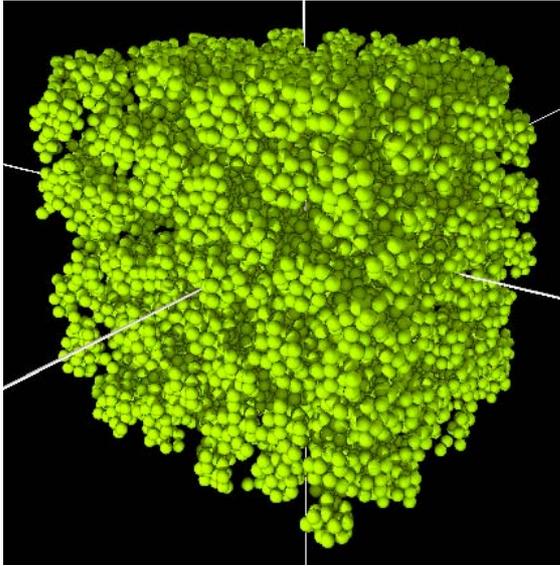
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{9}{32}(1-P)K\varphi \quad [3]$$

Esta expresión de la fuerza normalizada es la que se utiliza para calcular los valores representados en la figura 4.9 en base a los modelos de racimo. Utilizando la expresión modificada en los modelos de racimo, mejoramos cuantitativamente los resultados teóricos hasta el punto de obtener muy buena coincidencia con los valores experimentales.

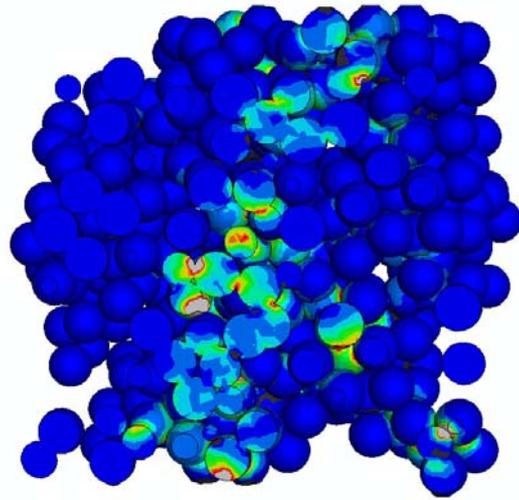
El resultado correspondiente al sistema con una porosidad del 94% no ha podido ser calculada debido a que para construir modelos de racimo correspondientes a estos sistemas con tanta porosidad requieren más de tres niveles jerárquicos con más de un millón de partículas, lo que resulta inabordable con el actual equipamiento informático.

*a) Un acercamiento por el método de elementos finitos*

Como información añadida, merece la pena comentar los primeros pasos que se han dado en la línea de estudiar las propiedades mecánicas de aerogeles inorgánicos a través de la estructura, utilizando el método de elementos finitos. Para desarrollar esta tarea hemos contado con la imprescindible colaboración del Dr. Pedro Miranda González de la Universidad de Extremadura. Para la obtención de estos resultados se trabaja sobre la plataforma comercial *ABAQUS*. Para trabajar se introducen las coordenadas de las esferas elementales de sílice que forman un cubo de simulación recortado de un modelo de racimo, y sobre ese cubo se simula un experimento de carga-deformación de donde se puede extraer el módulo de Young del sistema. Actualmente los sistemas cuentan con un número insuficiente de partículas, y carecen de la estadística necesaria como para ser considerados como válidos. Sin embargo, consideramos interesante su exposición en el ámbito de esta tesis doctoral ya que resultan bastante prometedores.

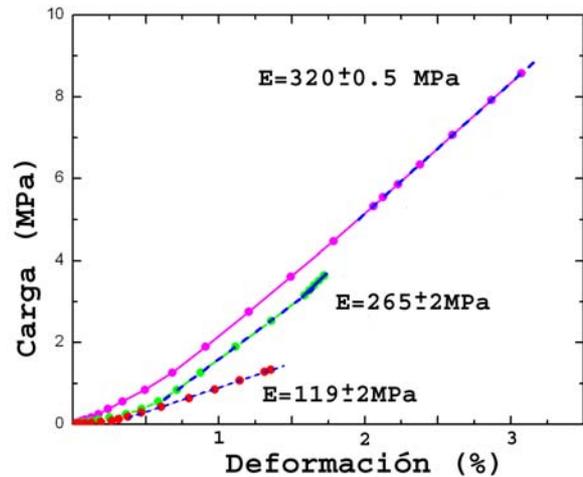


**Figura 4.10.** Modelo de racimo de un aerogel inorgánico utilizado para la simulación de las propiedades mecánicas por el método de elementos finitos.



**Figura 4.11.** Sección plana del modelo de racimo con la carga vertical aplicada. Los colores indican la ubicación de las tensiones locales.

La figura 4.12 muestra uno de los sistemas sobre los que se realizaron las simulaciones de ensayos de compresión. Las tres relaciones carga-deformación representan los resultados de la simulación sobre tres sistemas distintos. Estos primeros resultados obtenidos por elementos finitos ofrecen valores del módulo de Young cercanos a los valores reales. En la sección del sistema cargado (Figura 4.11) se observan las tensiones locales a lo largo de una columna principal de tensiones, siendo el resto del sistema casi irrelevante para la respuesta mecánica.

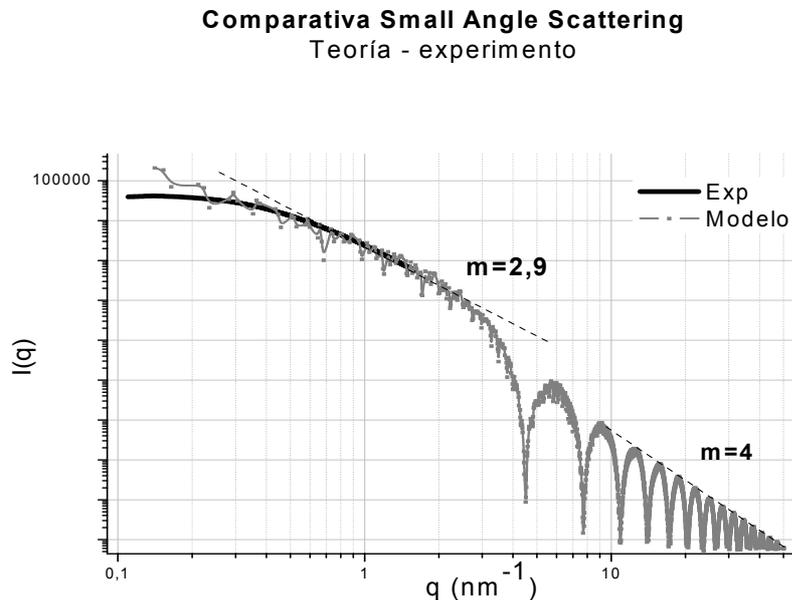


**Figura 4.12.** Primeros resultados de las simulaciones de experimentos de esfuerzo-deformación en modelos de racimo a través del método de elementos finitos.

#### 4.4.- Scattering a bajo ángulo

Los primeros resultados de la simulación del scattering sobre el sistema inorgánico de la serie de PDMS se muestran a continuación, en la figura 4.13. Junto a los datos experimentales se presentan los resultados de la simulación del scattering simulado sobre el modelo estructural correspondiente. Los datos de la simulación han sido multiplicados por un factor arbitrario para desplazar los resultados teóricos verticalmente y solaparlos con los experimentales. Los resultados teóricos muestran la existencia de una zona de Guinier con

una meseta (*plateau*) muy pequeña debida a la insinuación a muy bajo  $q$  ( $0.2 \text{ nm}^{-1}$ ) de una estructura superior.



**Figura 4.13.** Comparativa de resultados experimentales y de simulación de scattering a bajo ángulo, para el aerogel inorgánico de la serie de PDMS.

El valor del radio de Guinier de  $3.9 \text{ nm}$  implica que la estructura es homogénea por encima de esa distancia. Teniendo en cuenta que trabajamos con un sistema particulado, este valor podría corresponderse con la existencia de centros dispersores esféricos de  $5 \text{ nm}$  de radio. Este valor es superior al tamaño de los primeros agregados del modelo de racimo, que se encuentra sobre los  $3 \text{ nm}$ , lo que significa que la radiación constata que el aerogel presenta estructura por debajo de los  $5 \text{ nm}$ . Si observamos a distribución de radio de poro calculada para este sistema (Figura 4.2) comprobamos la existencia de poros de tamaños en el rango de los  $3\text{-}10 \text{ nm}$ . Por lo tanto, la ausencia de una zona de Guinier bien definida delata esta polidispersidad. Los elementos estructurales inmediatamente superiores son los agregados del segundo nivel, cuyos radios rondan los  $15 \text{ nm}$ , también contribuyen a esta polidispersidad que nos encontramos en los tamaños de los centros dispersores, y que también provocan esta subida que encontramos a bajo  $q$ .

Tras la zona de Guinier aparece una caída que alcanza casi un orden de magnitud. La pendiente de la ley de potencia que gobierna esta caída nos describe el sistema como fractal de masa con un valor de la dimensión de  $D=2.9$ , en la frontera de fractal de superficie, lo que nos habla de unos centros dispersores con una estructura interna muy tortuosa y

enrevesada. La frontera entre el régimen fractal y la región de Porod se encuentra sobre los  $6 \text{ nm}^{-1}$ , indicando que el tamaño de los elementos estructurales fundamentales sobre  $1 \text{ nm}$ . Este valor coincide con el radio de las esferas elementales del modelo de racimo propuesto para el esqueleto inorgánico de los aerogeles,  $1 \text{ nm}$ . Para valores mayores de  $q$  nos encontramos con una caída que obedece la ley de potencia con exponente  $-4$  (Ley de Porod) lo que se corresponde con centros dispersores esféricos con superficies lisas y bien definidas, como son las esferas elementales del modelo.

Si comparamos ambas series de resultados, experimental y teórica, vemos que presentan una correspondencia muy buena en la zona intermedia, desde Guinier hasta donde alcanzan los resultados experimentales. Los mejores resultados existen precisamente en la zona de caída, obteniéndose para ambas series la misma pendiente en la ley de potencia. Donde existe más discrepancia es en la zona de bajo  $q$ , ya que la curva experimental presenta una meseta bien definida, mientras que la curva teórica intenta dibujar una subida debido a la existencia en el modelo de un nivel estructural superior, que no aparece en el sistema real dentro del rango de  $q$  explorado.

#### **4.5 Percolación de la fase orgánica**

A partir de la teoría de percolación<sup>32</sup> podemos plantear una explicación para el cambio cualitativo de las propiedades estudiadas que se observa en estos materiales híbridos. Según variamos la proporción entre las dos fases presentes, hemos observado que el cambio de carácter del material se produce entre el 30% y el 50% en peso de concentración relativa de PDMS. Desde el punto de vista de los modelos estructurales presentados para los aerogeles híbridos, planteamos que a medida que se incorpora PDMS a la muestra, éste se dispone en torno a los agregados nanométricos de sílice. Por lo tanto, el cambio observado en las propiedades del material en torno al 40% se debe a que ésta es la concentración de PDMS que hace falta para que la fase orgánica forme un entramado que alcance desde un extremo a otro de la muestra, es decir, que la fase orgánica percole.

Para tratar de explicar esto hacemos uso de los modelos de racimo híbridos, en el que el sistema de cortezas poliméricas se puede considerar en primera aproximación como un sistema de esferas duras colocadas al azar. Según el algoritmo de estos modelos, una vez tenemos construida la matriz inorgánica, colocamos las cortezas orgánicas alrededor de agregados de sílice escogidos al azar. Si tenemos en cuenta que estos agregados han sido igualmente colocados al azar, podemos considerar por lo tanto, desde un punto de vista

geométrico, que las cortezas son esferas de un radio determinado colocadas en el espacio al azar. Por otro lado, aunque no se imponga a las cortezas una distancia de contacto determinada, éstas heredan del algoritmo de construcción de la estructura inorgánica su condición de contacto. Por esto, las distancias de contacto impuestas a los agregados de sílice son cercanas al contacto *duro*.

Sabemos que el umbral de percolación en este tipo de sistemas se calcula por el producto de la fracción de empaquetamiento por la fracción de ocupación. Este umbral de percolación para sistemas de esferas duras colocadas al azar se sitúa en  $f\varphi=0.16$ , siendo  $f=0.637$  la fracción de empaquetamiento del algoritmo de empaquetamiento aleatorio denso (*Random Close Packing*), lo que nos conduce a que la fracción de ocupación mínima para que el sistema percole debe ser  $\varphi \geq 0.25$ .

Dado que en los modelos de racimo conocemos con exactitud tanto el número de cortezas colocadas para cada concentración de PDMS como su radio – constante para todas ellas –, podemos calcular la fracción de ocupación del sistema de cortezas poliméricas para cada concentración de PDMS en los modelos de los aerogeles. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

% PDMS	Nº de cortezas	$\varphi$	$f\varphi$
10	148	0,065	0,041
20	296	0,130	0,082
30	444	0,194	0,124
<b>40</b>	<b>593</b>	<b>0,259</b>	<b>0,165</b>
50	742	0,325	0,207
60	890	0,389	0,248

**Tabla 4.2.** Número de cortezas, fracción de ocupación  $\varphi$  y del parámetro  $f\varphi$  para los modelos de racimo híbridos. El umbral de percolación de este tipo de sistemas se encuentra en  $f\varphi=0.16$ .

Como puede comprobarse, los modelos estructurales apoyan la hipótesis de que los aerogeles híbridos de concentraciones menores del 40% de fase orgánica, están formados por una matriz de sílice porosa entre la que se colocan las cadenas de PDMS, mientras que para concentraciones mayores, la fase orgánica forma una estructura que alcanza a todo el material, convirtiéndose en la matriz del mismo, entre la que se ubican los agregados de sílice porosa.

### Referencias:

- <sup>1</sup> M. Kruk, M. Jaroniec. *Chem Mat.* 13, 3169-3183 (2001)
- <sup>2</sup> J. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwamoto, *J. Sol-Gel Sc. and Tech.* 7, 151-161 (1996)
- <sup>3</sup> J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 176-182 (1992)
- <sup>4</sup> L. Esquivias, J. Rodriguez-Ortega, M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox. *J. Non-Cryst. Solids* 225, 239-243 (1998)
- <sup>5</sup> E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951)
- <sup>6</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938)
- <sup>7</sup> R. M. Stroud, J. W. Long, J. J. Pietron, D. R. Rolison. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 277-284
- <sup>8</sup> M. Moner-Girona, A. Roig, E. Molins, J. Llibre. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 645-649, 2003
- <sup>9</sup> N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, *J. Non-Cryst. Solids.* 121, 211-215 (1990)
- <sup>10</sup> W. D. Callister Jr., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverté, 1996.
- <sup>11</sup> W. C. Oliver, G. M. Pharr. *J. Mater. Res.* 7(6) 1564-1583 (1992)
- <sup>12</sup> C. A. Shuh. *Materials Today* 9(5) 32-40 (2006)
- <sup>13</sup> J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3<sup>rd</sup> Ed. Wiley, New York, 1980.
- <sup>14</sup> S. B. Adalja, J. U. Otaigbe. *Polymer Composites*, 23(2) 171-181 (2002)
- <sup>15</sup> H. Lu, B. Wang, J. Ma, G. Huang, H. Viswanathan. *Mechanics of the Time-Dependent Materials* 7, 189-207 (2003)
- <sup>16</sup> M. R. VanLandingham, J. S. Villarubia, W. F. Guthrie, G. F. Meyers. *Macromolecular Symposia* 167, 15-43 (2001)
- <sup>17</sup> X. Hu, K. Littrel, S. Ji, D. G. Pickles, W. M. Risen Jr. *J. Non-Crystalline Solids* 288, 184-190 (2001)
- <sup>18</sup> T. Lours, J. Zarzycki, A. F. Craievich, M. A. Aegerter. *J. Non-Crystalline Solids* 121, 216-220 (1990)
- <sup>19</sup> Roe, R. J. en *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, (2000) Cap 5, 155-208.
- <sup>20</sup> O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- <sup>21</sup> A. Ramzi, F. Zielinsky, J. Bastide, F. Boué. *Macromolecules* 28, 3570-3587 (1995)
- <sup>22</sup> J. Zipfel, W. Richtering, P. Lindner. *Physica B* 1002-1004 (1998)
- <sup>23</sup> A. Onuki. *J. Phys. II France* 2, 45-61 (1992)
- <sup>24</sup> Kirste, R.G. and Oberthur, R.C., in "Small Angle X-ray Scattering", Chap. 12, 387-431. Ed. Glatter, O. and Kratky, O., Academic Press, 1982.
- <sup>25</sup> Pedersen, J.S., *J. Appl. Cryst.*, 33, (2000), 637-640.
- <sup>26</sup> Persistence Of Vision, [www.povray.com](http://www.povray.com). Última visita: 7 de marzo de 2007
- <sup>27</sup> M. C. Barrera-Solano, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids* 147&148 194-200 (1992)
- <sup>28</sup> N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *J. Non-Cryst. Solids.* 121, 211-215 (1990)
- <sup>29</sup> J. Primera, A. Hasmy, T. Woignier, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 26, 671-675 (2003)
- <sup>30</sup> T. Woignier, J. Phallipou. *J. Non-Cryst. Solids* 100, 404-408 (1988)
- <sup>31</sup> A. Rumpf. *Chem. Ing. Tech.* 30, 144 (1958)
- <sup>32</sup> A. Efros, *Física y Geometría del Desorden*, Ed. "URSS", Moscú, 1994.

## CAPÍTULO 6

# Conclusiones

Se han estudiado aerogeles híbridos orgánico/inorgánico con base en la sílice y distinto contenido en fase orgánica. En su obtención se ha utilizado el método sol-gel utilizando TEOS (tetraetoxisilano) y PDMS (polidimetilsiloxano) como precursores. Del trabajo presentado podemos extraer las siguientes conclusiones:

1.- Las isothermas de fisisorción realizadas son características de sólidos mesoporosos con ciclos de histéresis que revelan un empaquetamiento uniforme de partículas cuasiesféricas. Un cambio en la forma del ciclo de histéresis se produce a una concentración de 40% de fase orgánica, indicando un cambio en la estructura.

2.- Tanto la superficie específica como el radio medio de poro dependen del contenido orgánico. La superficie disminuye de 900 m<sup>2</sup>/g a 142 m<sup>2</sup>/g y el radio de poro aumenta de 2 a 12 nm.

3.- Las micrografías de TEM corroboran estas interpretaciones de los experimentos de fisisorción.

4.- Los ensayos mecánicos de compresión uniaxial indican una transición desde un sólido frágil como es el aerogel puro inorgánico, a un elastómero, en función del contenido orgánico, encontrándose una zona de transición en torno al 40%.

5.- El módulo de Young desciende de 114 MPa a 39 MPa para un contenido de 50% de fase orgánica. Paralelamente la tensión de ruptura aumenta de 8 MPa a 24 MPa.

6.- Los ciclos de histéresis en los ensayos de carga y descarga, y los ensayos de relajación, demuestran la naturaleza viscoelástica de estos aerogeles híbridos.

7.- Ensayos de nanoindentación con punta Berkovich revelan la heterogeneidad de la superficie, informando de sitios dominados por cúmulos de sílice (plásticos y rígidos) y sitios dominados por la fase orgánica (elásticos y blandos). Se han obtenido durezas del orden de 25 MPa.

8.- El comportamiento mecánico macroscópico está condicionado por el contenido en fase orgánica.

9.- La fluencia de la penetración a carga constante corrobora el carácter viscoelástico de estos aerogeles y permite modelarlos con el modelo reológico de Burger (combinación de elementos de Maxwell y Kelvin-Voight).

10.- Los experimentos de difusión central de radiación permitieron el estudio de la estructura entre 1 y 100 nm en resolución espacial.

11.- La intensidad dispersada por las muestras presenta patrones isotrópicos y los valores de los parámetros calculados son compatibles con una imagen de cúmulos de sílice (2-3 nm) rodeados de cadenas poliméricas orgánicas formando agregados (7-10 nm) identificables con ovillos aleatorios gaussianos (modelo *random gaussian coil*) y de acuerdo con el radio de Guinier calculado. El tamaño característico de estos elementos estructurales aumenta con el contenido orgánico.

12.- Se diseñó un dispositivo para hacer medidas de compresión in situ en los experimentos de scattering de radiación a bajo ángulo, y se utilizó con éxito en los puestos de trabajo de SANS en el HMI de Berlín y de SAXS en el ESRF de Grenoble.

13.- Las muestras bajo compresión muestran un patrón de scattering anisotrópico, que dan cuenta de la deformación de la estructura. Los elementos estructurales pasan de tener forma esférica a deformarse hacia esferoides achatados.

14.- Para bajos contenidos orgánicos, con la aplicación de la carga se deforma la estructura de sílice aumentando con ello el contraste. Mientras que para las muestras de alto contenido orgánico, las cadenas se recolocan y rellenan los poros reduciendo el contraste.

15.- La compresión de las muestras provoca un alineamiento de las cadenas orgánicas que rodean los agregados de sílice.

16.- Los modelos de racimo representan satisfactoriamente las propiedades texturales y estructurales de los aerogeles híbridos.

17.- El umbral de percolación de la fase orgánica se rebasa con el 40% de concentración.

18.- A concentraciones menores del 40% de PDMS, el material está formado por una matriz de sílice inorgánica entre la que se ubican las cadenas orgánicas, mientras que en concentraciones superiores, el material está formado por una matriz de PDMS en donde se incrustan agregados de sílice porosa.



## ANEXO

# PROGRAMACIÓN EN FORTRAN90

### 1) Creador de racimos inorgánicos

```
! programa para crear (exclusivamente) modelos de racimo
! se intentará que el programa permita libertad absoluta en cuanto
! a los parámetros estructurales: numero de capas distinto para cada nivel.
! *****
!! Maracaibo, 3 de mayo de 2005
! victor.morales@uca.es
! *****
! Sevilla, 20 de julio de 2006:
! adaptación a Linux. Incluimos subrutina de POVRay
! *****
```

```
Program Creador
implicit none
```

```
!*** declaracion de variables
REAL *8, parameter :: pi=3.1415926535897932384626
REAL dmin, Rcero, Dcero, Rext !trabajaremos en unidades reducidas: Diametros.
INTEGER Nnivelesdeseados
INTEGER, ALLOCATABLE :: Ncapas (:) ! numero de capas por nivel
INTEGER, ALLOCATABLE :: Npartnivel (:) !numero de particulas por nivel
REAL, ALLOCATABLE :: Rexterno(:)
REAL, ALLOCATABLE :: Distancias(:)
INTEGER NpartMax, Npart, NpartTOTAL
```

```

REAL, ALLOCATABLE :: xyz(:,:) !aqui guardaremos el sistema
INTEGER, ALLOCATABLE :: Ncebolla(:) ! numero de esferas por debajo de la capa i
REAL Escala, Maracaibo, Sinamaica, Cabimas ! coordenadas x,y,z de las partícula en el montaje final.
REAL, ALLOCATABLE :: GRANARREGLO(:,,:)
INTEGER the_size
Integer, allocatable :: seed (:)

!*****
! ** ADQUISICION DE DATOS *
!*****
WRITE(*,*) 'HOLA'
WRITE (*,*) 'Vamos a trabajar con UNIDADES REDUCIDAS, es decir, DIAMETRO=1'
WRITE (11,*) 'RADIO DE LA ESFERA MINIMA:',Rcero,' nm'
WRITE (*,*) '1) ¿Cuántos niveles estructurales desea?'
READ (*,*) Nnivelesdeseados
WRITE (11,*)'Numero de niveles elegido:',Nnivelesdeseados
! definimos el sistema: niveles, capas y distancias....
ALLOCATE (Ncapas(1:Nnivelesdeseados))
ALLOCATE (Distancias(1:Nnivelesdeseados))
ALLOCATE (Rexterno(0:Nnivelesdeseados))
ALLOCATE (Npartnivel(0:Nnivelesdeseados))
ALLOCATE (GRANARREGLO(0:10000,1:3,1:Nnivelesdeseados))
Rexterno(0)=0.5000 !unidades reducidas...Diametro elemental=1.
NpartNivel(0)=1 !necesito esto para generalizar en el Montaje final...
Do i=1,Nnivelesdeseados
    Write(*,*)'Numero de capas en el nivel',i
    read (*,*) Ncapas(i)
    Write(*,*) 'Distancia entre esferas del nivel',i
    read (*,*) Distancias(i)
    write(11,*) '- Nivel',i,' -'
    write(11,*) 'Numero de capas =',Ncapas(i)
    write(11,*) 'Distancia =',Distancias(i)
End do

!*****
!* CONSTRUIMOS LOS NIVELES
!*****

! inicializamos la movida aleatoria
open(12,file='seed.in')
the_size=4
call random_seed(size=the_size)
allocate (seed(1:the_size))
Do i=1,the_size
    read(12,*) seed(i)
enddo
rewind(12)

Call random_seed(put=seed)
DO i=1,Nnivelesdeseados
    write (*,*) '***** CONSTRUYENDO NIVEL',i,' *****'
    WRITE (11,*)'*** Nivel',i
    ! ** INICIALIZACIONES **
    ! le damos el tamaño al array del sistema que tendría con empaquetamiento fcc (aprox)
    ! incializo el array xyz
    ALLOCATE (Ncebolla(-1:Ncapas(i)))
    Ncebolla(-1)=0 !ajustamos estos valores, para generalizar el bucle DO
    Ncebolla(0)=1
    do j=2, Ncapas(i)
        Ncebolla(j)=0
    enddo

    Do j=1,Ncapas(i)

```

```

      NpartMax=2*(6**j)+NpartMax !sum. q nos da aprox el num de esferas en fcc para 'j' capas.
End do      !para cada nivel deseado...
ALLOCATE (xyz(1:NpartMax,1:3))
Do j=1,NpartMax
  xyz(j,1)=0.00
  xyz(j,2)=0.00
  xyz(j,3)=0.00
enddo
dmin=distancias(i)
Npart=1 ! particulas colocadas

! ** FIN DE INICIALIZACIONES... vamos al lío:
! subrutina a la que le mandamos el array de racimo
! y el indice de la esfera que queremos que rodee con otras
! nuevas, sin solapar con las ya existentes

Do k=1,Ncapas(i) !nos indica que capa estamos construyendo
  WRITE (*,*) 'CONSTRUYENDO CAPA:',k
  Do index=Ncebolla(k-2)+1,Ncebolla(k-1)
    ! write(*,*) '...rodeando esfera',index
    CALL RodearEsfera2(xyz,Npartmax,Npart,index,dmin)
  END DO !bucle en index
  write(*,*) 'Npart=',Npart
  Ncebolla(k)=Npart
  WRITE (11,*) 'Capa',k,'; poblacion:',Npart
  if (pruebas) write (*,*) 'he terminado de rodear las esferas de la capa.',k
  if (pruebas) write (*,*) 'colocadas,',Npart,' esferas'
END DO ! bucle en k... construido el nivel.
! Medimos el radio exterior...
Rext=0.
Do k=1,Npart
  Rext=MAX(Rext,sqrt(xyz(k,1)**2+xyz(k,2)**2+xyz(k,3)**2))
  write(*,*)'distancia al centro esfera',k,': ',Rext,'uds reducidas'
END DO
! CALL DameRext(xyz,Npart,Rext)
Npartnivel(i)=Npart
write(11,*) 'Rext (medido)=' ,Rext
!reescalamos...
Escala=2.*Rexterno(i-1)
Rexterno(i)=Rext*Escala
xyz=Escala*xyz
! escribimos las coordenadas en un archivo:
WRITE (nomfich,*) 'Nivel',i,'.dat'
OPEN(30,file=nomfich)
Do j=1,Npart
  write(30,*) j, xyz(j,1),xyz(j,2),xyz(j,3)
  if(Npart.GT.10000) THEN
    write(*,*)vas a reventar el GRANARREGLO..MAS DE 10000 particulas en este nivel!!!!!!
    PAUSE
  end if
  GRANARREGLO(j-1,1,i)=xyz(j,1)
  GRANARREGLO(j-1,2,i)=xyz(j,2)
  GRANARREGLO(j-1,3,i)=xyz(j,3)
Enddo
CLOSE(30)
WRITE (11,*)' poblacion:',Npart,'; Radio Externo',Rexterno(i)
WRITE (*,*)'*** Nivel',i,'; poblacion:',Npart,'; Radio Externo',Rexterno(i)
NpartTOTAL=NpartTOTAL*Npart
DEALLOCATE (xyz)
DEALLOCATE (Ncebolla)
END DO ! **** FIN DEL BRUTEN BUCLE *****
Do j=2,6
  write(12,*)INT(100*GRANARREGLO(j,1,1))

```

```

        write(12,*)INT(100*GRANARREGLO(j,2,1))
        write(12,*)INT(100*GRANARREGLO(j,3,1))
    enddo
close (12)

!*****
!*y ahora es cuando hay que construir el sistema jerarquico. Veamos *
!*****
WRITE (*,*) '*****CONSTRUÍMOS EL SISTEMA JERÁRQUICO*****'
WRITE (nomfich,*) 'xyz',hora,'.dat'
OPEN(34,file=nomfich)
OPEN (33,FILE='xyz.dat')

! preparamos el Npartnivel.
Do i=2, Nnivelesdeseados
    Npartnivel(i)=Npartnivel(i)*Npartnivel(i-1)
enddo

! OTRO BRUTEN BUCLE.....
DO i=0,NpartTOTAL-1
    Maracaibo=0.000
    Cabimas=0.0000
    Sinamaica=0.0000
    DO j=1,Nnivelesdeseados
        !la siguiente linea, es la gran joya de este programa:
        k=INT(((i-Npartnivel(j))*INT(i/Npartnivel(j)))/Npartnivel(j-1))
        Maracaibo=Maracaibo+GRANARREGLO(k,1,j)
        Cabimas=Cabimas+GRANARREGLO(k,2,j)
        Sinamaica=Sinamaica+GRANARREGLO(k,3,j)
        !write(33,*) i+1,j,k
    ENDDO
    write(33,*) i+1, Maracaibo, Cabimas, Sinamaica
    write(34,*) i+1, Maracaibo, Cabimas, Sinamaica
ENDDO

CLOSE (33)
CLOSE(34)
CLOSE (11)

if (baldo) CALL SubPOVRay (NpartTOTAL,nomfich,hora)

STOP
END

```

## 2) Aplicaciones de caracterización

```

!* partimos de DistribucionVol, del 5/dic/2003;      *
!* 21/ene/2004: Actualizacion                       *
!* correccion light: eliminar contar dos veces la masa de *
!* los casquetes que solapan                       *
!* 20/abril/2005. Maracaibo.                       *
!* Tomamos un cubo, el mayor inscrito en el interior *
!* del sistema.                                    *
!* 20/julio/2006:
!* Andalucía Express, cruce de El Cuervo
!* donde acaba de producirse el cruce con el Talgo
!* Crear programa que caracterice los sistemas creados por
!* creador2006:
!* Porosidad, Volumen poroso específico, superficie específica
!* y densidad aparente.

PROGRAM Caracterizador
IMPLICIT NONE
!* Declaraciones *****
!* SISTEMA *****
INTEGER Ntotal
REAL, ALLOCATABLE :: xyz(:,:) !almacena el sistema real
REAL, ALLOCATABLE :: Cubo(:,:) !almacena el sistema recortado
REAL x,y,z ! coordenadas de la partícula de prueba
REAL Rcero, Rext ! radio de la esfera mínima del sílice y del sistema
REAL L, L_2 ! tamaño del cubo inscrito en el interior del sistema
REAL *8 Porosidad,Vporoso
REAL *8 rhoAp !densidad aparente
REAL *8 masa !masa de las esferas que caen dentro del cubo-sistema
REAL *8 superficie !superficie específica
!** variables metodo aleatorio*****
REAL azar (1:3) ! almacena las coordenadas aleatorias
REAL *8 aciertos
INTEGER bingo, bingoP ! cuenta el numero de aciertos totales, y sobre
INTEGER Niter ! iteraciones
INTEGER nUsadas ! numero de partículas que caen dentro del cubo maximo
REAL *8 theta, fi, R
REAL *8 dist,dsolap ! distancia entre part y esfera, dist. minima
INTEGER i,j,k !contadores
REAL,PARAMETER :: rhoSilice=2.09
!2.09. skeleton density in aerogel--> longer Si-O bonds
!3.9 densidad de la anatasa TiO2 pa JaantMon@dex.upo.es
!1.85TMOS woignier,
!2.2 densidad del sílice, en g/cm3
! LOGICAL Lennard ! variable que nos dice que radio de N2 cogemos.
! LOGICAL Gavalda ! nos dice si aplicamos la corrección o no.
!** Fin declaraciones *****

OPEN(11,FILE='radioprueba.in')
write(*,*)'Tomamos el tipo de esfera de prueba del archivo radioprueba.in'
read(11,*) radioprueba
close (11)
OPEN (29,FILE='caracterizador.out')
write(*,*) 'Hola.. dame el nombre del archivo:'
write(*,*) '((((Te recuerdo que espero las coordenadas en unidades reducidas))))')
read(*,*) nomfich
write(*,*) 'Hola.. dame el radio de la esfera elemental (nm):'
read(*,*) Rcero
write(29,*) 'Nombre del archivo del sistema: ',nomfich
write(29,*) 'Radio de la esfera elemental',Rcero,' nm'

```

```

|*****
! ** Cargamos el sistema **
|*****
OPEN (21,FILE=nomfich,STATUS='OLD')
! 1º buscamos el numero de particulas totales
DO i=1, 100000000 ! 100 millones maximo, por ahora...
    READ (21,*,END=12) Ntotal, muda1, muda2, muda3
ENDDO
write(29,*)'Numero de partículas del sistema:',Ntotal
12 ALLOCATE (xyz(1:Ntotal,1:3))
REWIND (21)
! y cargamos el sistema en el array:
DO i=1,Ntotal
    READ (21,*,END=13) muda1,xyz(i,1),xyz(i,2),xyz(i,3)
    Rext=MAX(Rext,sqrt(xyz(i,1)**2+xyz(i,2)**2+xyz(i,3)**2))
END DO
13 CONTINUE
write(*,*)'Ntotal=',Ntotal
write(*,*)'Rext=',Rext
write(29,*)'Radio exterior del sistema=', Rext,'Uds.reducidas,D'
write(29,*)'Radio exterior del sistema=', 2.*Rext*Rcero,'nm'
CLOSE (21)

! *****
! * RECORTAMOS EL CUBO INSCRITO *
! *****
L_2= Rext/raiz3 ! (Rext-2.*Rcero)/raiz3 ! para reducir efectos de borde.
L=2.*L_2
! ** Recortamos el cubo maximo insertado
! calculamos cuantas esferas caeran dentro del cubo
DO i=1,Ntotal
    IF (ABS(xyz(i,1)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,2)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,3)).LT.L_2) THEN
        nUsadas=nUsadas+1
    Endif
END DO
write(29,*)'Numero de particulas en el interior del cubo',nUsadas
ALLOCATE (Cubo(1:nUsadas,0:3))
! almacenamos el índice de XYZ que es cada particula y las 3 coordenadas.
! colocamos las esferas en el array del cubo:
mudaINT=0
OPEN (28,FILE="Cubo.dat")

Do i=1,Ntotal
    IF (ABS(xyz(i,1)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,2)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,3)).LT.L_2) THEN
        mudaINT=mudaINT+1
        Cubo(mudaINT,0)=i
        Cubo(mudaINT,1)=xyz(i,1)
        Cubo(mudaINT,2)=xyz(i,2)
        Cubo(mudaINT,3)=xyz(i,3)
        write(28,*)mudaINT,Cubo(mudaINT,1),Cubo(mudaINT,2),Cubo(mudaINT,3),Cubo(mudaINT,0)
    Endif
Enddo

! definimos radio del N2
15 SELECT CASE (radioprueba)
CASE (1)
dsolap=0.5+0.375/(2.*Rcero) ! radio del N2 del potencial Lennard-Jones
write (29,*) 'Tamaño de partícula:1 Lennard-Jones=> dsolap=',dsolap,' uds. reducidas'
CASE (2)
dsolap=0.5+0.227/(2.*Rcero) ! radio del N2 de la sup de una molecula = 16.2 A**2
write (29,*) 'Tamaño de partícula:2 - area=16.2A**2 => dsolap=',dsolap,'uds.reducidas'
CASE (3)
dsolap=0.5 !Rcero/(2.*Rcero) ! Consideramos un punto matemático sin volumen

```

```

write (29,*) 'Tama±o de part±cula:3 - Puntual => dsolap=',dsolap,'uds. reducidas'
END SELECT

!*****
!** MASA **
!*****

masa=rhoSilice*nUsadas*Vesfera
write(29,*)"
write(29,*)' 1) masa total=',masa,'g*Diametros3/cm3'
write(*,*)' masa total=',masa,'g*Diametros3/cm3'

!** correccion light: *****
Niter=100*nUsadas
Call random_seed(put=seed)
DO j=1,Niter
    muda3=100.*j/Niter
    IF (mudaINT2.NE.INT(muda3)) then
        mudaINT2=INT(muda3)
        WRITE(*,*) mudaINT2,'% del c±culo de la correccion light'
    END IF
    ! seleccionamos numeros aleatorios dentro del cubo calculado.
    CALL RANDOM_NUMBER (azar)
    z=azar(3)*L-L_2
    y=azar(2)*L-L_2
    x=azar(1)*L-L_2
    SOLAPA=.FALSE.
    SOLAPA2=.FALSE.
    ! comprobamos solapamiento entre partcula de prueba y esfera
    i=1
    DO WHILE (.NOT.SOLAPA.AND.i.LT.Ntotal)
        dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
        IF (dist.LT.0.5) SOLAPA=.TRUE.
        i=i+1
    END DO
    !considero el sistema total para no utilizar cc peri±dicas.
    DO WHILE (.NOT.SOLAPA2.AND.i.LT.Ntotal)
        dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
        IF (dist.LT.0.5) THEN
            SOLAPA2=.TRUE.
            bingo=bingo+1
        ENDIF
        i=i+1
    END DO
    IF (.NOT.SOLAPA.AND..NOT.SOLAPA2) bingoP=bingoP+1
END DO ! bucle en Niter (j)

Vsolapa2=(FLOAT(bingo)/Niter)*(L**3.)
masa=rhoSilice*(nUsadas*Vesfera-Vsolapa2)
write(29,*)'2) masa con correccion light=',masa,'g*Diametros3/cm3'
write(*,*)' masa con correccion light=',masa,'g*Diametros3/cm3'
Porosidad=100.*(FLOAT(bingoP)/Niter)!(L**3.)
write(29,*)'3) Porosidad (geometrica)='Porosidad,'%
write(*,*)'3) Porosidad (geometrica)='Porosidad,'%
!*****
!** POROSIDAD **
!*****

! queremos que haya por lo menos mil veces m±s puntos de prueba que part±culas
Niter=100*Ntotal
if (Niter.LT.10000) Niter=10000
Niter=1000
bingo=0
write (29,*)' (calculo tradicional) - Numero de iteraciones por esfera=',Niter
write (*,*)'Numero de iteraciones por esfera=',Niter

```

```

mudaINT2=0
DO j=1,Niter
  muda3=100.*j/Niter
  IF (mudaINT2.NE.INT(muda3)) then
    mudaINT2=INT(muda3)
    WRITE(*,*) 'Calculando la porosidad....',mudaINT2,'%
  END IF
  ! seleccionamos numeros aleatorios dentro del cubo calculado.
  CALL RANDOM_NUMBER (azar)
  z=azar(3)*L-L_2
  y=azar(2)*L-L_2
  x=azar(1)*L-L_2
  !** solapa el punto???
  ! consideramos puntos de prueba DENTRO del cubo, pero consideramos el sistema completo
  ! en lugar de aplicar las CCs periodicas.
  DO i=1,Ntotal
    dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
    IF (dist.LT.dsolap) then ! trabajamos siempre con Porosidad geométrica
      GOTO 20 !trabajamos con uds reducidas
    end if
  END DO
  bingo=bingo+1
END DO ! bucle en j
write(29,*)'bingo=',bingo
Porosidad=100.*FLOAT(bingo)/Niter
write (*,*) 'Porosidad=',Porosidad
write (29,*) ' Porosidad=',Porosidad,'%

!*****
!* VOLUMEN POROSO ESPECÍFICO *
!*****

! volumen accesible a la partícula de prueba:
Vporoso=Porosidad*(L**3)/(100.*masa) !directamente en cm3/g
write(29,*)'---Volumen específico---(Sin corrección Gavalda)'
write(29,*) 'Volumen poroso puntual=',Vporoso,'cm3/g'

!*****
!* Corrección GAVALDA *
!*****
write(29,*) ' --- CORRECCION GAVALDA ----'
SELECT CASE (radioprueba)
CASE (1)
Vporoso=Vporoso+Superficie*0.000375 !Radio N2 L-J en cm*1E4, de m2 a cm2
write(29,*) 'Volumen poroso con corrección Gavalda=',Vporoso,'cm3/g'
Porosidad=(100.*masa)*Vporoso/(L**3)
write (29,*)'Porosidad:',Porosidad,'%
write (*,*)'Porosidad:',Porosidad,'%
CASE (2)
Vporoso=Vporoso+Superficie*0.000227
write(29,*) 'Volumen poroso con corrección Gavalda=',Vporoso,'cm3/g'
Porosidad=(100.*masa)*Vporoso/(L**3)
write (29,*)'Porosidad:',Porosidad,'%
CASE (3)
write(29,*)'He escogido una partícula de prueba puntual'
write(29,*)'No hay efecto del tamaño finito y no es necesaria la corrección Gavalda'
END SELECT

!*****
!* DENSIDAD APARENTE *
!*****

```

```

rhoAp=masa/(L**3.)
write(29,*)'----Densidad aparente----'
write (29,*)'Densidad aparente=',rhoAp,'g/cm3'

!*****
!* SUPERFICIE ESPECÍFICA *
!*****
Niter=MAX(Niter,5) !Minimo, 5 veces por particula!!!!

IF (.NOT.AHORRO) Niter=12*Niter
bingo=0
mudaINT2=0
DO k=1,nUsadas
  muda3=100.*k/(nUsadas)
  IF (mudaINT2.NE.INT(muda3)) then
    mudaINT2=INT(muda3)
    WRITE(*,*) mudaINT2,'% '
  END IF
  CALL RANDOM_SEED ()
  DO j=1,Niter
    CALL RANDOM_NUMBER (azar) ! azar(1)= z, azar(2)=latitud, phi.
    azar(1)=azar(1)*2.-1. ! aqui R=1, luego theta=arcsin(z)
    theta= asin(azar(1)) !theta entre pi/2 y -pi/2
    azar(1)=azar(1)*dsolap ! z entre -dsolap y dsolap
    azar(2)=azar(2)*2*pi ! longitud entre 0 y 2pi
    !** Transformar los dos numeros aleatorios en coordenadas sobre la esfera "k" :
    ! trabajamos aqui en nanomentros.
    x=Cubo(k,1)+dsolap*cos(theta)*cos(azar(2))
    y=Cubo(k,2)+dsolap*cos(theta)*sin(azar(2))
    z=Cubo(k,3)+azar(1)
    ! comprobamos solapamiento entre particula de prueba y esferas del sistema completo
    ! y pasamos de cc's perimétricas
    mudaINT=NINT(Cubo(k,0))
    DO i=1,mudaINT-1
      dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
      IF (dist.LT.dsolap) THEN
        GOTO 30
      END IF
    END DO
    DO i=mudaINT+1,Ntotal
      dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
      IF (dist.LT.dsolap) THEN
        GOTO 30
      END IF
    END DO
    bingo=bingo+1.
  END DO ! bucle en j, busqueda de numeros aleatorios
END DO ! bucle en k, recorrido por todas las esferas

aciertos=FLOAT(bingo)/(nUsadas*Niter) !fraccion de superficie accesible en una esfera
Superficie=aciertos*3000./(rhosilice*Rcero) !directamente, en m2/g, si R en nm y rho g/cm3
WRITE (29,*) "
write(29,*) 'aciertos=',aciertos
WRITE (29,*) '*SUPERFICIE ESPECIFICA=',Superficie,'(m2/g)*!'en metros cuadrados

stop
END

```

### 3) Creador de racimos híbridos

```

! Sevilla, 20 de julio de 2006:
! adaptación a Linux. Incluimos subrutina de POVRay
! *****
! Andalucía express, 22 de noviembre de 2006
! Retocamos el programa para que escriba también
! las posiciones de todos los agregados básicos,
! que necesito para los modelos híbridos.
! Todo igual, solo que al final le decimos que
! escriba xyz1.dat, archivo con el montaje de nivel 1
! sobre el que se colocarán las cortezas de polímero.
! *****

Program CreadorHibrid

|*****
!* Construimos el sistema jerarquico pero para el nivel 1-> xyz1.dat*
|*****
WRITE (*,*) *****CONSTRUÍMOS EL NIVEL 1*****
WRITE (nomfich,*) 'xyzCortezas',hora,'.dat'
OPEN(35,file=nomfich)
OPEN (36,FILE='xyzCortezas.dat')

! Cambiamos NpartTOTAL y el Npartnivel(j). comprobamos:
! preparamos el Npartnivel.
NpartTOTAL=NpartTOTAL/Npartnivel(1)

Do i=2, Nnivelesdeseados
    Npartnivel(i)=Npartnivel1(i)/Npartnivel1(1)
enddo
Npartnivel(1)=1
Do i=2,Nnivelesdeseados
    Npartnivel(i)=Npartnivel(i)*Npartnivel(i-1)
enddo
write(11,*) ' CONSTRUIMOS EL SISTEMA DE AGREGADOS BÁSICOS, xyz1.dat.'
write(11,*) ' Ahora, NpartTOTAL',NpartTOTAL

! OTRO BRUTEN BUCLE.....
DO i=0,NpartTOTAL-1 ! la i recorre el índice de las partículas.
    Maracaibo=0.000
    Cabimas=0.0000
    Sinamaica=0.0000
    ! retocamos el índice que recorre el número de niveles, y listo:
    DO j=2,Nnivelesdeseados
        ! empieza por 2, en lugar de 1. ¿Será tan sencillo como eso? NO
        k=INT((i-Npartnivel(j))*INT(i/Npartnivel(j)))/Npartnivel(j-1))
        Maracaibo=Maracaibo+GRANARREGLO(k,1,j)
        Cabimas=Cabimas+GRANARREGLO(k,2,j)
        Sinamaica=Sinamaica+GRANARREGLO(k,3,j)
    ENDDO
    write(35,*) i+1, Maracaibo, Cabimas, Sinamaica
    write(36,*) i+1, Maracaibo, Cabimas, Sinamaica
ENDDO
CLOSE (35)
CLOSE(36)
CLOSE (11)

STOP

end

```

#### 4) Aplicaciones de caracterización de modelos híbridos

```

! Porosidad, Volumen poroso específico, superficie específica
! y densidad aparente.
!* Programa para calcular la porosidad de un          *
!* sistema de partículas esféricas por el método de MC *
!* ----- *
!* reconoce el sistema a partir de los archivos:      *
!* xyz.dat donde xyz= las coords.                    *
!* ----- *
!* partimos de DistribucionVol, del 5/dic/2003;      *
!* 21/ene/2004: Actualización                         *
!* corrección light: eliminar contar dos veces la masa de *
!* los casquetes que solapan                          *
!* 20/abril/2005. Maracaibo.                          *
!* Tomamos un cubo, el mayor inscrito en el interior *
!* del sistema.                                       *
! Andalucía Express, cruce de El Cuervo
! donde acaba de producirse el cruce con el Talgo
! 20/julio/2006:
! Crear programa que caracterice los sistemas creados por
! creador2006:
!* 20/julio/2006: montamos el programa sobre Linux   *
!*****
! 26/NOV/2006: Preparamos el programa para que caracterice
! el sistema híbrido. ENTRADAS, xyz.dat sistema de partículas de R0
! y xyz1.dat centros de los agregados básicos, de radio R1.
! *****
! 29/enero/2007: genera las cortezas dentro del Cubo de simulación
! como debe ser. Preparamos el cálculo de la superficie específica
! Igual, interior accesible, e interior inaccesible, pa ver si
! hay alguna diferencia cualitativa con la que jugar.
! COMPILAMOS EN: Utrera.exe
! -----

PROGRAM CaracterizadorHibrid
IMPLICIT NONE

!** Declaraciones *****
INTEGER Ntotal, N1, Ncort, Nespesor ! numero de esferitas, de agregados básicos, de cortezas a colocar,
! y numero de veces*0.5 de espesor de la corteza

REAL, ALLOCATABLE :: xyz(:,:) !almacena el sistema real
REAL, ALLOCATABLE :: xyz1(:,:) !almacena el sistema de agregados
REAL, ALLOCATABLE :: xyzCortezas(:,:) !almacena los agregados seleccionados
REAL, ALLOCATABLE :: Cubo(:,:) !almacena el sistema recortado
REAL x,y,z ! coordenadas de la partícula de prueba
REAL Rcero, Rext, R1, Rcort ! radio de la esfera mínima del silice
REAL L, L_2 ! tamaño del cubo inscrito en el interior del sistema
REAL, PARAMETER :: rho=0.464 ! densidad relativa rhoPDMS/rhosilice, 0.97/2.09
REAL PDMS !porcentaje del PDMS

REAL*8 Porosidad,Vporoso
REAL*8 rhoAp !densidad aparente
REAL*8 masa, masaHibrid!masa de las esferas que caen dentro del cubo-sistema
REAL*8 superficie, superficieH, superficieHacc !superficie específica
REAL,PARAMETER :: rhoSilice=2.09
!2.09. skeleton density in aerogel--> longer Si-O bonds
!3.9 densidad de la anatasa TiO2 pa JaantMon@dex.upo.es
!1.85TMOS woignier, !rhosilice=2.09
!2.2 densidad del silice, en g/cm3
!** Fin declaraciones *****

```

```

OPEN (29,FILE='UtreraSP.out')
nomfich="xyz.dat"
Rcero=1.
R1=1.5
nomfich2="xyzCortezas.dat"
write(*,*) **** INTRODUCE EL PORCENTAJE DE POLÍMERO QUE CONTIENE EL AEROGEL'
read(*,*) PDMS
write(29,*) 'Nombre del archivo del sistema: ',nomfich
write(29,*) 'Nombre del archivo de agregados basicos: ',nomfich2
write(29,*) 'Radio de la esfera elemental',Rcero,' nm'
write(29,*) 'Radio del agregado basico:',R1,'Uds reducidas y ',R1*2.*Rcero,'nm'
write(29,*) 'Porcentaje de polimero:', PDMS,'%'
```

```

!*****
!** Cargamos el sistema      **
!*****
```

```

OPEN (21,FILE=nomfich,STATUS='OLD')
OPEN (22,FILE=nomfich2,STATUS='OLD')
! 1º buscamos el numero de particulas totales y de agregados básicos
DO i=1, 100000000 ! 100 millones maximo, por ahora...
    READ (21,*,END=12) Ntotal, muda1, muda2, muda3
ENDDO
write(29,*)'Numero de particulas del sistema:',Ntotal
12 ALLOCATE (xyz(1:Ntotal,1:3))
REWIND (21)
```

```

!2º, cargamos las cortezas:
DO i=1, 100000000 ! 100 millones maximo, por ahora...
    READ (22,*,END=13) N1, muda1, muda2, muda3
ENDDO
write(29,*)'Numero de agregados basicos:',N1
13 ALLOCATE (xyz1(1:N1,1:3))
REWIND (22)
```

```

! y cargamos los sistemas en los arrays:
DO i=1,Ntotal
    READ (21,*,END=14) muda1,xyz(i,1),xyz(i,2),xyz(i,3)
    Rext=MAX(Rext,sqrt(xyz(i,1)**2+xyz(i,2)**2+xyz(i,3)**2))
END DO
14 DO i=1,N1
    READ (22,*,END=15) muda1,xyz1(i,1),xyz1(i,2),xyz1(i,3)
```

```

15 END DO
CONTINUE
write(29,*)'Radio exterior del sistema=', Rext,'Uds.reducidas,D'
write(29,*)'Radio exterior del sistema=', 2.*Rext*Rcero,'nm'
CLOSE (21)
```

```

! * RECORTAMOS EL CUBO INSCRITO *
L_2= Rext/raiz3 ! (Rext-2.*Rcero)/raiz3 ! para reducir efectos de borde.
L=2.*L_2
write(29,*)'Lado del cubo maximo inscrito=',L,'uds reducidas'
! calculamos cuantas esferas caeran dentro del cubo
DO i=1,Ntotal
    IF (ABS(xyz(i,1)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,2)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,3)).LT.L_2) THEN
        nUsadas=nUsadas+1
    Endif
END DO
write(29,*)'Numero de particulas en el interior del cubo',nUsadas
ALLOCATE (Cubo(1:nUsadas,0:3))
! almacenamos el índice de XYZ que es cada partícula y las 3 coordenadas.
! colocamos las esferas en el array del cubo:
mudaINT=0
OPEN (28,FILE="Cubo.dat")
```

16

```

Do i=1,Ntotal
  IF(ABS(xyz(i,1)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,2)).LT.L_2.AND.ABS(xyz(i,3)).LT.L_2) THEN
    mudaINT=mudaINT+1
    Cubo(mudaINT,0)=i
    Cubo(mudaINT,1)=xyz(i,1)
    Cubo(mudaINT,2)=xyz(i,2)
    Cubo(mudaINT,3)=xyz(i,3)
    write(28,*)mudaINT,Cubo(mudaINT,1),Cubo(mudaINT,2),Cubo(mudaINT,3),Cubo(mudaINT,0)
  Endif
Enddo
close (28)

!*** definimos el experimento, definimos radio del N2
SELECT CASE (radioprueba)
CASE (1)
dsolap=0.5+0.375/(2.*Rcero) ! radio del N2 del potencial LennardJones
dinterior= R1-0.375/(2.*Rcero) !dist de solap con el interior de la corteza,
!por si hacemos accesible el interior
write (29,*) 'Tamaño de partícula:1 Lennard-Jones=> dsolap=',dsolap,' uds. reducidas'
write (29,*) 'Tamaño de partícula:1 Lennard-Jones=> dinterior=',dinterior,' uds. reducidas'
CASE (2)
dsolap=0.5+0.227/(2.*Rcero) ! radio del N2 de la sup de una molecula = 16.2 A**2
dinterior= R1-0.227/(2.*Rcero)
write (29,*) 'Tamaño de partícula:2 - area=16.2A**2 => dsolap=',dsolap,'uds.reducidas'
write (29,*) 'Tamaño de partícula:2 - area=16.2A**2 => dinterior=',dinterior,' uds. reducidas'
CASE (3)
dsolap=0.5 !Rcero/(2.*Rcero) ! Consideramos un punto matemático sin volumen
dinterior=R1
write (29,*) 'Tamaño de partícula:3 - Puntual => dsolap=',dsolap,'uds. reducidas'
write (29,*) 'Tamaño de partícula:3 - Puntual => dinterior=',dinterior,' uds. reducidas'
END SELECT

!*****
!1) MASA *
!*****
! Se calcula la masa igual que para los sistemas inorgánicos, y al final se añade la fase orgánica:
masaHibrid=masa*(1+(PDMS/100))
write(29,*) masaHibrid=',masaHibrid,'g*Diametros3/cm3'

!*****
! 2) DENSIDAD APARENTE *
!*****
rhoAp=masaHibrid/(L**3.)
write (29,*)'Densidad aparente del aerogel hibrido (geométrica)='rhoAp,'g/cm3'

! * CALCULAMOS TODAS LAS PROPIEDADES VARIANDO EL ESPESOR
! DE LA CORTEZA ORGÁNICA, Y POR LO TANTO EL NÚMERO DE CORTEZAS A COLOCAR *
! * Rcortezas=R1+Nespesor*R0 *

DO Nespesor=1,4 !EL GRAN BUCLE, PARA IR PROBANDO.....
  write(*,*) '#####-> ESPESOR, n=',Nespesor,'---->'
  Rcort=R1+Nespesor*0.5
  write(29,*) Nespesor,'.....Radio exterior de la corteza:',Rcort,'Ds ',Rcort*2.*Rcero,'nm'
  Ncort=int(0.002693*Nusadas*PDMS*(1/(Rcort**3-R1**3)))
  write(29,*) '[PDMS]='int(PDMS),'% => Ncortezas=',Ncort
  ALLOCATE (xyzCortezas(1:Ncort,1:3))
  ! escogemos y escribimos las cortezas:
  write(nomfich,*) 'Corteza',Nespesor,'.dat' !¿por qué hace falta un archivo distinto para cada tamaño
  open(23,FILE=nomfich) ! de la corteza? Con uno vale, y se usan los mismos punto
  Do i=1,Ncort
    interiorCubo=.FALSE.
    Do while (.NOT.interiorCubo)

```

```

CALL RANDOM_NUMBER (muda1)
IF(ABS(xyz1(j,1)).LT.L_2.AND.ABS(xyz1(j,2)).LT.L_2.AND.ABS(xyz1(j,3)).LT.L_2) then
    interiorCubo=.TRUE.
END IF
end do
xyzCortezas(i,1)=xyz1(j,1)
xyzCortezas(i,2)=xyz1(j,2)
xyzCortezas(i,3)=xyz1(j,3)
write(23,*) i,xyz1(j,1),xyz1(j,2),xyz1(j,3)
end do
close(23)

|*****
! 3) POROSIDAD *
|*****
Niter=1000*Ntotal
write (29,*)'Numero de iteraciones por esfera=',Niter
! distancia de solapamiento con exterior de la corteza:
dexterior=R1+dsolap+(Nespesor-1)*0.5
DO j=1,Niter
    muda3=100.*j/Niter
    IF (mudaINT2.NE.INT(muda3)) then
        mudaINT2=INT(muda3)
        WRITE(*,*) mudaINT2,'%
    END IF
    ! seleccionamos numeros aleatorios dentro del cubo calculado.
    CALL RANDOM_NUMBER (azar)
    z=azar(3)*L-L_2
    y=azar(2)*L-L_2
    x=azar(1)*L-L_2
    !** solapa el punto???
    ! consideramos puntos de prueba DENTRO del cubo, pero consideramos el sistema completo
    DO i=1,Ntotal
        dist= sqrt((xyz(i,1)-x)**2+(xyz(i,2)-y)**2+(xyz(i,3)-z)**2)
        IF (dist.LT.dsolap) goto 20 !trabajamos siempre con Porosidad geométy uds reducidas
    END DO
    bingo=bingo+1
    ! no solapa con el esqueleto, vale, ¿y con el polímero?
    ! ****INTERIOR INACCESIBLE e ACCESIBLE
    DO i=1,Ncort
        dist= sqrt((xyzCortezas(i,1)-x)**2+(xyzCortezas(i,2)-y)**2+(xyzCortezas(i,3)-z)**2)
        IF (dist.LT.dexterior) then
            IF (dist.GT.dinterior) goto 20
            GOTO 19 !trabajamos con uds reducidas
        end if
    END DO
    bingoH=bingoH+1
19    bingoHacc=bingoHacc+1

20    END DO ! -----bucle en j

Porosidad=100.*FLOAT(bingo)/Niter
write(29,*) 'Porosidad=',Porosidad,'%
Porosidad=100.*FLOAT(bingoH)/Niter
write(29,*) 'PorosidadHibridoInteriorInaccesible=',Porosidad,'%
Porosidad=100.*FLOAT(bingoHacc)/Niter
write(29,*) 'PorosidadHibridoInteriorAccesible=',Porosidad,'%

|*****
! 4) SUPERFICIE ESPECIFICA *
|*****

! probamos sobre todas las partículas del cubo y vamos sumando el area de cada una,

```

```

! junto con el area de cada corteza. Dos sumatorios, uno a Nusadas y otro a Ncortezas

bingo=0
bingoH=0 ! del interior !Naccesible, luego la masa de cada corteza incluye las esferas ineriores.
bingoHacc=0 !del interior accesible, más sencillo.
bingoC=0 ! para la superficie de las cortezas...
mudaINT2=0
superficie=0.
superficieH=0.
superficieHacc=0.

DO i=1,nUsadas !recorremos todas las esferas del cubo
  muda3=100.*i/(nUsadas)
  DO j=1,Niter
    CALL RANDOM_NUMBER (azar) ! azar(1)= z, azar(2)=latitud, phi.
    azar(1)=azar(1)*2.-1. ! aqui R=1, luego theta=arcsin(z)
    theta= asin(azar(1)) !theta entre pi/2 y -pi/2
    azar(1)=azar(1)*dsolap ! z entre -dsolap y dsolap
    azar(2)=azar(2)*2*pi ! longitud entre 0 y 2pi
    ! ** Transformar los dos numeros aleatorios en coordenadas sobre la esfera "i" :
    ! trabajamos aqui en unidades reducidas
    x=Cubo(i,1)+dsolap*cos(theta)*cos(azar(2))
    y=Cubo(i,2)+dsolap*cos(theta)*sin(azar(2))
    z=Cubo(i,3)+azar(1)
    mudaINT=NINT(Cubo(i,0)) !usamos NINT por posibles errores de almacenamiento,
    DO k=1,mudaINT-1
      dist= sqrt((xyz(k,1)-x)**2+(xyz(k,2)-y)**2+(xyz(k,3)-z)**2)
      IF (dist.LT.dsolap) GOTO 30
    END DO
    DO k=mudaINT+1,Ntotal
      dist= sqrt((xyz(k,1)-x)**2+(xyz(k,2)-y)**2+(xyz(k,3)-z)**2)
      IF (dist.LT.dsolap) GOTO 30
    END DO
    bingo=bingo+1 !no solapa con el esqueleto...
    DO k=1,Ncort
      dist= sqrt((xyzCortezas(k,1)-x)**2+(xyzCortezas(k,2)-y)**2+(xyzCortezas(k,3)-z)**2)
      IF (dist.LT.dexterior) then
        IF (dist.GT.dinterior) then
          goto 30
        end if
        goto 29
      end if
    END DO
    bingoH=bingoH+1
    bingoHacc=bingoHacc+1
  END DO ! bucle en j, busqueda de numeros aleatorios
END DO ! bucle en i, recorrido por todas las esferas
! calculamos la superficie del esqueleto de esferas
superficie=500.*pi*FLOAT(bingo)/(masaHibrid*Niter*Rcero)
write (29,*) 'Superficie de esferas, sin cortezas:',INT(superficie),'m2/g'
superficieHacc=500.*pi*FLOAT(bingoHacc)/(masaHibrid*Niter*Rcero)
write (29,*) 'Superficie de esferas, sin cortezas, interior accesible:',INT(superficieHacc),'m2/g'
superficieH=500.*pi*FLOAT(bingoH)/(masaHibrid*Niter*Rcero)
write (29,*) 'Superficie de esferas, sin cortezas, interior inaccesible:',INT(superficieH),'m2/g'
! Seguimos... Recorremos todas las cortezas. También tienen superficie externa, ¿no?
DO i=1, Ncort ! calculamos la aportación a la S, de las cortezas.
  muda3=100.*i/(Ncort)
  IF (mudaINT2.NE.INT(muda3)) then ! Contador.
    mudaINT2=INT(muda3)
    WRITE(*,*) mudaINT2,'%','...evaluando superficie de la corteza: ',i,'/',Ncort
  END IF
  DO j=1,Niter
    CALL RANDOM_NUMBER (azar) ! azar(1)= z, azar(2)=latitud, phi.

```

29

30

```

azar(1)=azar(1)*2.-1. ! en este formalismo, R=1, luego theta=arcsin(z).reesc desp.
theta= asin(azar(1)) !theta entre pi/2 y -pi/2
azar(1)=azar(1)*dexterior ! z entre -dsolap y dsolap
azar(2)=azar(2)*2*pi ! longitud entre 0 y 2pi
! ** Transformar los dos numeros aleatorios en coordenadas sobre la corteza "i" :
! trabajamos aqui en unidades reducidas
x=xyzCortezas(i,1)+dexterior*cos(theta)*cos(azar(2))
y=xyzCortezas(i,2)+dexterior*cos(theta)*sin(azar(2))
z=xyzCortezas(i,3)+azar(1)
! ¿Solapa con las esferas?
DO k=1,Ntotal
    dist= sqrt((xyz(k,1)-x)**2+(xyz(k,2)-y)**2+(xyz(k,3)-z)**2)
    IF (dist.LT.dsolap) GOTO 40
END DO
! ¿solapa con otras cortezas?
! Aquí habría que restar la contribución de las esferas interiores a cortezas...
mudaINT=NINT(Cubo(i,0)) !usamos NINT por posibles errores de almacenamiento
DO k=1,mudaINT-1
    dist= sqrt((xyzCortezas(k,1)-x)**2+(xyzCortezas(k,2)-y)**2+(xyzCortezas(k,3)-z)**2)
    IF (dist.LT.dexterior) then
        goto 40
    endif
END DO
DO k=mudaINT+1,Ncort
    dist= sqrt((xyzCortezas(k,1)-x)**2+(xyzCortezas(k,2)-y)**2+(xyzCortezas(k,3)-z)**2)
    IF (dist.LT.dexterior) then
        goto 40
    endif
END DO
bingoC=bingoC+1 !no solapa con el esqueleto...
write(*,*)'BingoC=',bingoC
40      Enddo !bucle en i, recorrido por las cortezas.
        superficieHacc=500.*pi*(FLOAT(bingoHacc)+4.*FLOAT(bingoC)*Rcort**2.)/(masaHibrid*Niter*Rcero)
write (29,*)      Superficie de esferas, con cortezas, interior accesible:',INT(superficieHacc),'m2/g'
superficieH=500.*pi*(FLOAT(bingoH)+4.*FLOAT(bingoC)*Rcort**2.)/(masaHibrid*Niter*Rcero)
write (29,*)      Superficie de esferas, con cortezas, interior inaccesible:',INT(superficieH),'m2/g'

DEALLOCATE (xyzCortezas)

END DO ! -----fin bucle de Nesperor, parametro=Nesperor
close (29)

STOP
END

```

## ANEXO II. LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

### **Introducción:**

**Figura 1.** Esquema representativo del desarrollo de las investigaciones y aplicaciones de los aerogeles, desde su descubrimiento por S. Kistler en 1931 hasta nuestros días. (Pág.6)

**Figura 2.** Popularidad de los aerogeles según el número de publicaciones en Science Citation Index. (Pág.7)

**Figura 3.** Esquema de la cadena de PDMS. (Pág.9)

### **Capítulo 1. Textura**

**Figura 1.** Clasificación de las isothermas de fisorción (arriba) y de los ciclos de histéresis de las isothermas del tipo IV ([www.iupac.org](http://www.iupac.org)). (Pág. 20)

**Figura 2.** Diagrama explicativo de la relación entre el volumen total de la muestra, el volumen poroso ( $V_p$ ) y volumen que ocupa el esqueleto ( $V_{sk}$ ). (Pág. 22)

### **Capítulo 2. Propiedades mecánicas**

**Figura 1.** Esquema de los ensayos de compresión uniaxial. La muestra tiene de altura máxima unos 15 mm. (Pág. 32)

**Figura 2.** Tres modos del cálculo del Módulo elástico (o Módulo de Young) a partir de la curva de esfuerzo-deformación. (Pág. 33)

**Figura 3.** Esquema de una nanoindentación Las deformaciones indicadas están en el orden de las micras. (Pág. 34)

**Figura 4.** Imagen de AFM tomada sobre un aerogel híbrido. (Pág. 36)

**Figura 5.** Esquema de un ciclo de carga-descarga.  $P$ , es la carga aplicada o esfuerzo realizado,  $h$  representa el desplazamiento de la punta con respecto al plano de contacto inicial con la superficie del material,  $W_d$  el trabajo plástico y  $W_e$  el trabajo elástico. (Pág. 37)

**Figura 6.** Diagrama de la curva de profundidad en función del tiempo. (Pág. 38)

**Figura 7.** Esquema del modelo de Burger, una asociación en serie del modelo de Maxwell ( $E_1, \eta_1$ ) y el de Kelvin-Voight ( $E_2, \eta_2$ ). (Pág. 40)

### Capítulo 3. Estructura

**Figura 1.** Esquema general de la difracción. (Pág. 46)

**Figura 2.** Esquema de las diversas regiones de una curva de intensidad de SAXS/SANS. (Pág. 50)

**Figura 3.** Comparativa de las curvas de intensidad entre diversos modelos. (Pág. 56)

**Figura 4.** Esquema del dispositivo de compresión uniaxial *in situ* e imagen del dispositivo real con una muestra preparada para montarlo en la línea de neutrones. (Pág. 59)

### Capítulo 4. Modelos de Racimo

**Figura 1.** Esquema representativo de un agregado de esferas jerárquico. Las líneas discontinuas definen los elementos en el diagrama, tal y como se han ido construyendo. La flecha amarilla indica la ubicación escogida para las cadenas poliméricas en los modelos híbridos que se explican en la sección 3.4. (Pág. 70)

**Figura 2.** Imágenes de los modelos de racimo generados sobre los sistemas creados mediante el algoritmo de empaquetamiento de esferas al azar en distintos niveles jerárquicos. (Pág. 71)

**Figura 3.** Diagrama que muestra el volumen ignorado debido a la utilización de una partícula de prueba de tamaño finito. (Pág. 74)

### Capítulo 5. Resultados y discusión

**Figura 1.1.** Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K para distintos aerogeles híbridos con concentraciones de PDMS entre el 10% y el 60%. En cada ciclo, la rama inferior corresponde a la adsorción mientras que la rama superior corresponde a la desorción. (Pág. 84)

**Figura 1.2.** Curvas de distribución de tamaño de poro, obtenidas a partir del análisis de las curvas de desorción de los aerogeles. Las curvas han sido ajustadas por un spline. (Pág. 86)

**Figura 1.3.** Comparativa entre la porosidad geométrica y la experimental (Tabla 1.1) y la superficie específica de los aerogeles de la serie. (Pág. 87)

**Figura 1.4.** Volumen poroso y densidades geométrica y experimental de los aerogeles híbridos. (Pág. 89)

**Figura 1.5.** Micrografías de los distintos aerogeles: arriba izquierda PDMS0; arriba derecha, PDMS40; abajo izquierda, PDMS50 y abajo derecha, PDMS60. Las barras en las figuras indican la escala de cada imagen. (Pág. 90)

**Figura 2.1.** Ensayos de fractura para la serie PDMS. (Pág. 93)

**Figura 2.2.** Esquema del plegado de las cadenas del polidimetilsiloxano. (Pág. 94)

**Figura 2.3.** Comparativa de distintos ensayos de ciclos de carga y descarga. (Pág. 95)

**Figura 2.4.** Izquierda: ciclos de carga y descarga para dos muestras de PDMS50 a carga máxima creciente. Derecha: Energías de los ciclos de histéresis de los ensayos de carga y descarga. (Pág. 97)

**Figura 2.5.** Módulo de relajación viscoelástica de varias muestras. (Pág. 97)

**Figura 2.6.** Influencia en el Módulo relativo y en la dureza de la velocidad de carga. (Pág. 98)

**Figura 2.7.** Arriba: comparativa entre dos indentaciones, una en una muestra inorgánica y otra en una muestra híbrida. Abajo: series de 25 indentaciones sobre dos muestras, una inorgánica (izquierda) y otra orgánica (derecha) en la que el conjunto de curvas resultantes se muestra como un abanico. (Pág. 99)

**Figura 2.8.** Valores del módulo relativo promedio y analizado por sitios selectivos. Se muestra el promedio de las zonas más rígidas y de las zonas menos rígidas. Igualmente se muestran los valores del módulo de Young. (Pág. 100)

**Figura 2.9** Curva de carga y descarga sobre la muestra PDMS50 donde se observan claramente pop-events. (Pág. 102)

**Figura 2.10.** Mapas de dureza (columna izquierda) y módulo relativo (columna derecha) para las muestras PDMS0 (arriba), PDMS30 (centro), con una separación entre sitios de 10  $\mu\text{m}$  y PDMS50 (abajo), donde la separación ha sido de 20  $\mu\text{m}$ . Los mapas de la misma magnitud están en la misma escala. (Pág. 103)

**Figura 2.11.** Curvas de fluencia para muestras con los distintos contenidos orgánicos indicados en la gráfica. En el recuadro se muestran casos atípicos. (Pág. 105)

**Figura 2.12.** Izquierda, ajustes del modelo de Burger a la creep compliance de dos muestras, una híbrida y el aerogel inorgánico. Derecha, esquema del modelo reológico de Burger. (Pág. 106)

**Figura 3.1.** Curva de intensidad de la muestra inorgánica, junto con el ajuste de la ley de Guinier y una recta indicando el valor de la ley de potencias  $m$ . (Pág. 109)

**Figura 3.2.** Arriba, centro y abajo izquierda, curvas de intensidad de scattering de neutrones (puntos negros) y de rayos-X (líneas rojas, cuando hay). Las flechas indican el comienzo de la radiación incoherente. Abajo, derecha, serie completa de curvas de SANS para su comparación. (Pág. 110)

**Figura 3.3.** Representación de Kratky para la muestra PDMS40. Para evitar el efecto de la radiación incoherente, el invariante de Porod se obtiene como el doble del área gris. (Pág. 112)

**Figura 3.4.** Curva de intensidad de la muestra PDMS20 junto con el ajuste de Guinier. Los puntos azules son ignorados para el ajuste. (Pág. 114)

**Figura 3.5.** Representación de  $Iq$  frente a  $q$  para el cálculo del momento de primer orden de la intensidad de la muestra PDMS10 y para una esfera. En negro los puntos considerados para la integración. (Pág. 115)

**Figura 3.6.** Representación de Porod para la muestra PDMS30. El valor de la constante de Porod es el valor hacia el que tiende la curva antes de verse afectado por la incoherencia (puntos rojos). La flecha indica la tendencia a la saturación que se alcanzaría en ausencia de radiación incoherente para el límite  $q \rightarrow \infty$  (línea discontinua), esto es, el valor de la constante de Porod  $K_p$ . (Pág. 117)

**Figura 3.7.** Representación de Debye para la muestra PDMS50. Del ajuste lineal de la zona seleccionada se obtiene la longitud de correlación de Debye. (Pág. 119)

**Figura 3.8.** Imágenes del detector de los patrones bidimensionales de scattering de neutrones a bajo ángulo. En la izquierda se presenta un patrón de una muestra sin carga, y a la derecha el correspondiente a una muestra comprimida donde se puede apreciar el patrón tipo 'mariposa'. Las líneas discontinuas de la figura de la izquierda indican los sectores circulares paralelo y perpendicular a la carga, donde realizamos los promedios radiales. (Pág. 120)

**Figura 3.9.** Se muestra una comparativa entre las intensidades promediadas en las direcciones paralela y perpendicular para la muestra DPSM40. Las curvas del 15, 27% y 36% de deformación en la figura PDMS40 paralela están cortadas (flecha) donde comienza una reflexión (mostrada en el gráfico insertado) provocada por un defecto del montaje. (Pág. 121)

**Figura 3.10.** Intensidades promediadas en las direcciones paralela para las distintas muestras, y para deformaciones indicadas. (Pág. 122)

**Figura 3.11.** Diferencias entre el contraste calculado en la dirección paralela  $\parallel$  y perpendicular  $\perp$ , para las distintas muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ ). (Pág. 123)

**Figura 3.12.** Relación entre la deformación aplicada y la variación del radio de Guinier. (Pág. 124)

**Figura 3.13.** Curvas de intensidad y sus ajustes según el modelo Ovillo Aleatorio Gaussiano + Onuki. Se han multiplicado por el factor arbitrario indicado en la gráfica para mayor claridad. (Pág. 130)

**Figura 3.14.** Curvas de intensidad de la muestra PDMS20 (puntos) y sus ajustes según el modelo de ovillo aleatorio gaussiano (líneas). Las curvas se han multiplicado por un factor arbitrario para mayor claridad. (Pág. 131)

**Figura 4.1.** Imágenes de dos modelos de racimo. Izquierda, un modelo completo de tres niveles jerárquicos. Derecha, la caja de simulación recortada de un sistema de dos niveles. (Pág. 133)

**Figura 4.2.** Curvas de distribución de tamaño de poro normalizadas, para distintos sistemas. (Pág. 136)

**Figura 4.3.** Modelo de racimo correspondiente al esqueleto de sílice de las muestras híbridas. (Pág. 138)

**Figura 4.4.** Modelo de racimo correspondiente al aerogel híbrido con un 20% de PDMS. (Pág. 138)

**Figura 4.5.** Modelo de racimo correspondiente al aerogel híbrido con un 50% de PDMS. (Pág. 138)

**Figura 4.6.** Comparación entre los resultados de superficie específica teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores experimentales obtenidos por fisisorción de  $N_2$ . (Pág. 139)

**Figura 4.7.** Comparación entre los resultados de densidad teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores experimentales obtenidos por medida directa, excepto para la muestra PDMS60, donde se ha utilizado la densidad derivada de fisisorción de  $N_2$ . (Pág. 140)

**Figura 4.8.** Comparación entre los resultados de porosidad teórica obtenidos para los modelos híbridos y los valores obtenidos a partir de los cálculos geométricos, excepto para la muestra PDMS60, donde se han utilizado la porosidad derivada de fisisorción de  $N_2$ . (Pág. 140)

**Figura 4.9.** Relación de la fuerza normalizada frente a la porosidad. Los valores experimentales y de Woignier están tomados de referencia [29]. El error experimental queda dentro del espesor

de los datos. El error en los valores de los modelos de racimo utilizando la expresión modificada corresponde a la desviación estándar de 5 realizaciones distintas. (Pág. 142)

**Figura 4.10.** Modelo de racimo de un aerogel inorgánico utilizado para la simulación de las propiedades mecánicas por el método de elementos finitos. (Pág. 144)

**Figura 4.11.** Sección plana del modelo de racimo con la carga vertical aplicada. Los colores indican la ubicación de las tensiones locales. (Pág. 144)

**Figura 4.12.** Primeros resultados de las simulaciones de experimentos de esfuerzo-deformación en modelos de racimo a través del método de elementos finitos. (Pág. 144)

**Figura 4.13.** Comparativa de resultados experimentales y de simulación de scattering a bajo ángulo, para el aerogel inorgánico de la serie de PDMS. (Pág. 145)

**Tabla 1.1.** Valores del volumen poroso  $V_p$ , superficie específica  $S$  obtenida por el análisis BET, radios de poro  $R_p$  y de partícula  $R_{part}$ , obtenidos por el método BJH y a partir de la superficie específica, respectivamente; densidad del esqueleto obtenida como media ponderada  $\rho_{sk}$ , densidad geométrica  $\rho_{geom}$  y porosidad geométrica  $P_{geom}$ , calculada a partir de la densidad geométrica. Finalmente, densidad experimental  $\rho_{exp}$  obtenida a partir de la ecuación. (Pág. 88)

**Tabla 2.1.** Características mecánicas de la serie de aerogeles híbridos con PDMS. (Pág. 94)

**Tabla 2.2.** Valores de las energías almacenadas en las muestras en los ciclos de carga y descarga. (Pág. 96)

**Tabla 2.3.** Valores de la dureza obtenida con nanoindentación. (Pág. 101)

**Tabla 3.1.** Valores obtenidos del análisis de la curva de intensidad de SAXS. (Pág. 109)

**Tabla 3.2.** Valores del invariante de Porod, contraste experimental y contraste teórico, obtenidos para las distintas muestras. (Pág. 113)

**Tabla 3.3.** Valores del radio de Guinier  $R_g$ , intensidad a  $q$  nulo  $I(0)$ , volumen de correlación  $V_c$  y radio de Guinier equivalente  $R_g^{equiv}$ , es decir, radio de Guinier correspondiente al volumen de correlación supuesto éste una esfera homogénea. (Pág. 114)

**Tabla 3.4.** Valores del momento de primer orden de la intensidad  $Q_1$ , junto con la longitud de correlación  $l_c$  y la longitud de cuerda de la fase sólida  $l_s$ . El radio de Guinier se muestra para la comparación. (Pág. 116)

**Tabla 3.5.** Valores de la ley de potencia de las distintas muestras. (Pág. 117)

**Tabla 3.6.** Valores de la constante de Porod,  $K_p$ , relación superficie-volumen y superficie específica obtenida de este análisis,  $S_{SANS}$ , junto con la obtenida por fisisorción de nitrógeno  $S_{BET}$ . (Pág. 118)

**Tabla 3.7.** Valores de la longitud de correlación de Debye. (Pág. 119)

**Tabla 3.8.** Valores del invariante de Porod y del contraste calculado en la dirección paralela  $\parallel$  y perpendicular  $\perp$ , para las distintas muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ ). Las curvas de la muestra PDMS40 afectadas por la reflexión no han sido analizadas. (Pág. 123)

**Tabla 3.9.** Comparativa de los valores de radio de Guinier para las direcciones perpendicular y paralela a la carga aplicada para distintas deformaciones. (Pág. 124)

**Tabla 3.10.** Valores del radio de Guinier  $R_g$ , intensidad a ángulo nulo  $I(0)$ , volumen de correlación  $V_c$  y radio de Guinier  $R_g^{equiv}$  equivalente obtenido como el radio correspondiente a una esfera homogénea de volumen  $V_c$ . (Pág. 125)

**Tabla 3.11.** Valores del momento de primer orden de la intensidad  $Q_1$ , juntamente a la longitud de correlación  $l_c$  y la longitud de la cuerda de la fase sólida  $l_s$ . (Pág. 126)

**Tabla 3.12.** Valores de la constante de Porod,  $K_p$ , relación superficie-volumen  $S_v$ , y superficie específica  $S_{SANS}$ , de las muestras en los estados de deformación indicados ( $\epsilon$ ). (Pág. 127)

**Tabla 3.13.** Valores de la longitud de correlación de Debye  $a$  junto con el valor de la pendiente de la ley de potencias, en función de la deformación aplicada ( $\epsilon$ ). (Pág. 128)

**Tabla 3.14.** Parámetros de ajuste del modelo Random Coil para la serie de aerogeles híbridos. (Pág. 130)

**Tabla 3.15.** Parámetros de ajuste, radio  $R$ , y constante de proporcionalidad  $B$ , para la muestra PDMS20 para distintas cargas. (Pág. 131)

**Tabla 4.1.** Valores de textura de aerogeles reales y la textura de los modelos correspondientes. Los resultados son el promedio de cinco realizaciones distintas y el error la desviación estándar de los resultados. (Pág. 134)

**Tabla 4.2.** Número de cortezas, fracción de ocupación  $\varphi$  y del parámetro  $f\varphi$  para los modelos de racimo híbridos. El umbral de percolación de este tipo de sistemas se encuentra en  $f\varphi=0.16$ . (Pág. 147)



# PROYECCIÓN DEL TRABAJO PRESENTADO

**Por orden cronológico.**

1) **Estudio estructural y propiedades mecánicas de aerogeles híbridos de sílice.** *IX Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Fuenteheridos, (Huelva) 2004. Manolo Piñero, Víctor Morales-Flórez, Nicolás de la Rosa-Fox y Luis Esquivias. Tipo de participación: POSTER. Publicación: *IX Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, p. 79-79. Secretariado de publicaciones Universidad de Sevilla (2004). ISBN: 84-472-0851-6

2) **Estudio estructural y propiedades mecánicas de aerogeles híbridos de sílice.** M. Piñero, V. Morales-Florez, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, V44 (5) 291-293 (2005).

3) **The Cluster Model: A Simulation of the Aerogel Structure as a Hierarchically-Ordered Arrangement of Randomly Packed Spheres.** V. Morales-Flórez, N. de la Rosa-Fox, M. Piñero, L. Esquivias. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35, 203-210 (2005).

4) **Viscoelastic behaviour in hybrid organic-inorganic silica aerogels.** *13th international workshop on sol-gel science and technology*, Los Angeles (EEUU) 2005. Nicolas de la Rosa Fox, Manuel Piñero de los Rios, Víctor Morales Flórez, Luis Maria Esquivias Fedriani. Tipo de participación: PÓSTER.

5) **Hybrid organic/inorganic silica aerogels: control of mechanical behaviour.** *13th Users' Meeting*, BENSC-HMI, Berlín (Alemania) 2005. Víctor Morales-Flórez, Nicolás de la Rosa-Fox, Manuel Piñero, José A. Toledo-Fernández, Luis Esquivias and Uwe Keiderling. Tipo de participación: PÓSTER.

6) **Hybrid organic/inorganic aerogel: control of mechanical behaviour.** V. Morales-Flórez, N. de la Rosa-Fox, U. Keiderling. *BENSC Experimental Reports 2005* (vol. HMI-B607) p138. Berlin Neutron Scattering Center- Hahn-Meitner Institute ISSN: 0936-0891 (2006).

7) **Nanoindentation of hybrid organic/inorganic silica aerogels.** *Mechanical Properties in Advanced Materials: Recent insights*, Fuenteheridos (Huelva) 2006. V. Morales-Flórez, J. A. Toledo-Fernández, M. Piñero, R. Mendoza-Serna, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. Tipo de participación: ORAL. Publicación: *Mechanical Properties in Advanced Materials: Recent Insights* (1). Num. 1. Fuenteheridos (Huelva) Spain. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2006, p. 47-47. ISBN: 84-933135-9-9.

8) **The Cluster Model: a hierarchy ordered assemblage of random-packing spheres for modelling microstructures of random materials.** *XI International Conference of Non Crystalline Solids*, Rodas (Grecia) 2006. V. Morales-Flórez, M. Piñero, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, Juan A. Anta, J. Primera. Tipo de participación: PÓSTER. Publicación: *XI International Conference of Non Crystalline Solids* (11). Num. 11. Rodas, Grecia. Demokritos. 2006, p116-116.

9) **SANS study of viscoelastic aerogels under "in situ" uniaxial compression.** *XI International Conference of Non Crystalline Solids*, Rodas (Grecia) 2006. N. de la Rosa-Fox, V. Morales-Flórez, U. Keiderling, J.A. Toledo-Fernández, M. Piñero, L. Esquivias. Tipo de participación: ORAL. Publicación: *XI International Conference of Non Crystalline Solids* (11). Num. 11. Rodas, Grecia. Demokritos. 2006, p337-337.

10) **The Cluster Model: a hierarchy ordered assemblage of random-packing spheres for modelling microstructures of random materials.** V. Morales-Flórez, M. Piñero, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, Juan A. Anta, J. Primera. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Aceptado (2007).

11) **Aerogeles con aplicaciones en biomedicina y medioambiente.** *V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física*, Punto fijo (Venezuela) 2005. J. A. Toledo-Fernández, R. Mendoza-Serna, V. Morales-Flórez, N. De la Rosa-Fox, A. Santos, M. Piñero, L. Esquivias. Tipo de participación: ORAL.

12) **Aerogeles con aplicaciones en biomedicina y medioambiente.** J. A. Toledo-Fernández, R. Mendoza-Serna, V. Morales-Flórez, N. De la Rosa-Fox, A. Santos, M. Piñero, L. Esquivias. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* V46 (3) 138-144 (2007).

13) **Nanoindentation of hybrid organic/inorganic silica aerogels.** N. de la Rosa-Fox, V. Morales-Flórez, J. A. Toledo-Fernández, M. Piñero, R. Mendoza-Serna, L. Esquivias. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 3311–3316 (2007).

14) **SANS study of hybrid silica aerogels under “in situ” uniaxial compression.** N. de la Rosa-Fox, V. Morales-Flórez, J. A. Toledo-Fernández, M. Piñero, L. Esquivias and U. Keiderling. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Under revision.



# STRUCTURAL MODELS AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID AEROGELS

## ENGLISH ABSTRACT

TEOS, a silicon alkoxide, easily polycondenses to form a 3D entangled network of silica clusters. We have used organic modified silicates (ORMOSIL) to modify the network of the inorganic silica clusters using PDMS (polydimethylsiloxane) a hydroxyl terminated polymer. Reactions were assisted by high power ultrasounds (0.6 kJ/cm<sup>3</sup>). After the corresponding polycondensation these gels can be processed by supercritical drying of the corresponding alcogel in ethanol, giving a monolithic solid known as aerogel. We have used several polymer contents ranging from 0% (pure inorganic aerogel) to 60 wt.% of the total silica content.

Silica aerogels are chemically inert, highly porous, nanostructured materials. Its particular structure is responsible for the most interesting properties of the aerogels, such as low thermal conductivity or very high specific surface area what can reach values like 1000 m<sup>2</sup>/g or more. In this study, different techniques have been used to analyze textural parameters, mechanical properties, structure, and finally, a new structural model has been proposed for representing the structure of these aerogels.

Texture analysis has been done by N<sub>2</sub> physisorption and transmission electron microscopy. Isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K were obtained for the different samples and analysis of these curves (BET, BJH) yields to the textural parameters as specific surface, porosity, relative porous volume, pore shape and radius. It can be concluded that the low-organic-content samples (0%-30%) have a similar texture, with high specific surface, small pore radius, typical of the inorganic matrix, whereas samples with 50% to 60% show a completely different texture, with smaller specific surface, silt-like pores, revealing structure is dominated by the organic phase. This change of the role of each phase - inorganic porous silica clusters and organic polymer chains - is also confirmed by the transmission electron microscopy.

From a mechanical point of view these materials can be tuned from brittleness to rubbery as a function of the organic polymer content, showing the transition from one type to other within the range of 30%-50% of organic content. The hybrid organic/inorganic silica aerogels experiment a drastic mechanical change: decreasing of Young's modulus and hardness, and increasing of rupture load, relaxation modulus and creep compliance. In this study about the dependence of these mechanical parameters on the organic content, we have made use of uniaxial compression and relaxation experiments, and on the other hand, load/unload cycles and creep experiments by nanoindentation.

Through these different techniques, both mechanical behaviours can be discerned and characterized. On the one hand, low-organic-content silica hybrid aerogels show more rigid and brittle, and the large increase of the rupture load achieved with the addition of 20% of PDMS has to be mentioned. On the other hand, high-organic-content samples show elastomeric behaviour, with large hysteresis loops in the load/unload uniaxial tests. The values obtained by nanoindentation are compatible with the macroscopic ones resulting from uniaxial compression. Viscoelastic properties were progressively getting larger with increasing organic content. Creep tests confirm that the compliance increases with the polymer content. In addition, creep behaviour can be explained using the rheological Burger's model. Nanoindentation also allows performing a surface mapping of the mechanical properties so the surface heterogeneities and the different role of each phase in the mechanical response of the composite can be discussed.

Structure has been also studied by Small Angle Neutron Scattering. Each sample was measured first without compression and then under several loads, using for this purpose an original device for in situ uniaxial compression. SANS experiments of the unloaded samples show the evolution of the structural elements depending on the organic content. Their structure must be depicted by the organic chain crosslinking bonded to the porous inorganic silica clusters. In addition, they can be described as an inorganic core of a silica cluster of around 3-4 nm, surrounded by a coil of organic chains, forming blobs of around 5-7 nm. The larger the organic content is, the larger the coil and consequently the structural element, is.

Experiments performed on hybrid organic/inorganic aerogels under load show the structural response to the applied stress. A butterfly 2D pattern is obtained due to the anisotropy introduced by the uniaxial load as the structure rearranges. Significant decrease on the average particle radius could be discerned from the Guinier's analysis in the direction

parallel to the load. It can be concluded that pseudo-spherical structural elements of silica clusters surrounded by the organic chains forming a coil, deform to oblate particles due to the load. In addition, the form factor of these hybrid aerogels is well described by a two-correlation length function based on the Debye and Gaussian random coil model.

Finally, from the premise that the aerogel structure can be described by an assembly of random-packed spheres in several hierarchically-ordered levels, we developed an algorithm for building structural models for inorganic silica aerogels, and recently it was upgraded for the hybrid silica aerogels. These new models have been named Cluster Models. Some applications for characterizing the models have been developed to calculate textural parameters of the simulated structures. The comparison of the calculated values with their real counterparts checks the validity of the models. We take a real system as a target and we work tuning the geometric parameters in the building algorithm in order to obtain its corresponding model, that is, the model with the same texture than the real system. It was found that the generated Cluster Models reproduce satisfactorily both structural and textural parameters of real inorganic systems.

For the hybrid aerogels, organic phase is modelled as organic shells located around the silica clusters, and the number of these shells is in coherence with the organic content of the sample to be simulated. Within this premise, evolution of texture parameters with the increasing organic content can be successfully reproduced. In addition, one can find that the percolation threshold of the organic shells can be found precisely for a 40% of organic content, giving this way a geometrical explication of the textural, mechanical and structural changes observed.

